

磁性 BiVO₄ 可见光催化材料的制备及光催化性能

刘坤杰 常志东* 李文军* 车 平 周花蕾

(北京科技大学化学与生物工程学院化学系, 北京 100083)

摘要: 采用水相沉淀法, 以 Fe₃O₄ 粒子为核心, 令 BiVO₄ 沉淀附着于其上, 制备了一种更易于从溶液中分离的磁性 BiVO₄ 可见光催化材料, 以 XRD、SEM、UV-Vis DRS、低温氮吸附-脱附等对其进行了表征。结果表明制备的磁性 BiVO₄ 为单斜白钨矿型, 颗粒呈片状, 粒径比普通 BiVO₄ 有所增大, 在可见光区的吸收更强, 吸收边红移程度随 Fe₃O₄ 含量增加而增大, 但比表面积并没有明显改变。并以可见光($\lambda \geq 400$ nm)为光源, 以亚甲基蓝溶液模拟染料废水, 考察了其可见光催化活性, 发现与纯 BiVO₄ 相比, 磁性 BiVO₄ 具有更为良好的催化性能。通过考察各催化剂的 DRS 图谱以及暗反应后亚甲基蓝的浓度, 发现这种降解效率上的提高是禁带宽度(E_g)降低、可见光吸收增加和对亚甲基蓝吸附量增大综合作用所导致的。这种吸附量的提升与比表面积无关, 本工作以等电点的影响来解释此原因。

关键词: BiVO₄; 可见光催化剂; 等电点; 光催化

中图分类号: O614.53*2; O614.51*1; O643

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)08-1465-06

Visible-Light-Driven Magnetic BiVO₄ Photocatalyst: Synthesis and Photocatalytic Performance

LIU Kun-Jie CHANG Zhi-Dong* LI Wen-Jun* CHE Ping ZHOU Hua-Lei

(Department of Chemistry, School of Chemistry and Bioengineering, University of Science and Technology, Beijing, 100083, China)

Abstract: A visible-light-driven photocatalyst-magnetic BiVO₄-was synthesized by an aqueous deposition method and characterized by XRD, SEM, UV-Vis DRS and low temperature nitrogen adsorption-desorption. The results show that magnetic BiVO₄ photocatalysts have monoclinic scheelite structure and increase visible-light absorption. The BET specific surface area is a little lower than that of BiVO₄. The photocatalytic activity of magnetic BiVO₄ photocatalysts was investigated in methylene blue solution under visible-light irradiation. The photocatalytic activity of magnetic BiVO₄ photocatalysts is better than that of the pure one because of the reduction of E_g , the enhancement of absorption in visible light region and increasement of adsorption of methylene blue. The increased adsorption of methylene blue is explained in terms of the lower isoelectric point of magnetic BiVO₄ than pure BiVO₄.

Key words: BiVO₄; visible-light-driven photocatalyst; isoelectric point; photocatalysis

0 引 言

利用半导体材料光催化降解工业废水中的有机污染物是一项具有发展前景的新兴技术。其中, TiO₂ 是应用最为广泛的光催化剂之一, 其活性高, 降解效

果好, 但因为禁带宽度较大($E_g=3.2$ eV), 对激发光能量要求高, 因此只能在紫外光的照射下表现出催化活性, 而太阳光谱中紫外光所占不到 5%, 这就限制了 TiO₂ 对太阳能这种清洁能源的利用。为了克服这一缺点, 人们对 TiO₂ 的修饰改性进行了大量研究工

收稿日期: 2011-01-19。收修改稿日期: 2011-03-30。

国家自然科学基金(No.20876015)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zdchang@ustb.edu.cn, wjli@sas.ustb.edu.cn, Tel: 010-62332468

作,虽然取得了一定成果,但其在可见光域的催化活性仍没有很大提高。近年来,人们另辟蹊径开发出许多新型可见光响应光催化剂,如 InVO_4 ^[1]、 Ag_3VO_4 ^[2]、 SrCrO_4 ^[3]等。其中, BiVO_4 因其制备简单、光降解效果好、无毒的特性得到了广泛关注。 BiVO_4 是一种环境友好的半导体物质,其可见光催化性在上世纪 90 年代已有报道^[4]。早先制备 BiVO_4 多采用固相法^[4],后来又发展出水相沉淀法^[5-6]、水热法^[7-8]、溶胶凝胶法^[9]、超声法^[10]等,其中以沉淀法和水热法最为常见。为了提高 BiVO_4 的光催化活性,人们对其进行了掺杂改性研究,目前多以掺杂金属离子为主。Xu 等^[11-13]制备了过渡金属及稀土元素掺杂的 BiVO_4 催化剂,Ge^[14-15]考察了 Pt-BiVO_4 、 Pd-BiVO_4 的光催化活性,Long 等^[16]则对 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BiVO}_4$ 进行了研究,均发现经过掺杂改性的 BiVO_4 的可见光催化活性有所提高。但是这些掺杂改性都是以改善催化剂的催化性能为目的,并不解决 BiVO_4 的回收分离问题。在以往关于 BiVO_4 降解水体污染物的文献中, BiVO_4 催化剂多以粉末形式悬浮在水体中进行光催化,因为其颗粒较轻不易沉降,分离往往比较困难,耗时耗力^[5]。虽然也有将 BiVO_4 制成膜固定在载体上的技术,但是这种方法比较麻烦而且需要载体^[17-18]。为了解决这个问题,希望能够制备出一种易于从水体中分离并拥有良好可见光催化性能的 BiVO_4 催化剂,在完成催化降解后,能够方便快捷地将其从反应体系中分离出来。为此本工作采用水相沉淀法,制备了一种具有磁性的 BiVO_4 催化材料,以一种典型的水体污染物亚甲基蓝为降解对象,考察了磁性钒酸铋的可见光催化性能,并讨论了各因素对催化效果的影响。

1 实验部分

1.1 试剂

硝酸铋 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$,偏钒酸铵 (NH_4VO_3) ,氨水 $(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$,硝酸 (HNO_3) ,三氯化铁 $(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$,硫酸亚铁 $(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$,均为分析纯。文中用水均为去离子水。

1.2 磁性 BiVO_4 催化剂的制备

1.2.1 Fe_3O_4 的制备

将 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.5 mmol) 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (7.5 mmol) 混合,以定量水溶解使总 Fe 浓度为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,在超声振荡的条件下滴加氨水调节 $\text{pH}=10$, 50°C 恒温水浴静置 2 h,以磁铁分离出磁性粒子,水洗, 50°C 干燥。

1.2.2 磁性 BiVO_4 的制备

称取 0.584 9 g 偏钒酸铵溶解于 100 mL 热水 (90°C 左右) 中,冷却后备用,硝酸铋 2.425 4 g 先以 3 mL 浓硝酸和少量水溶解,再将溶液体积调整为 100 mL。向偏钒酸铵溶液中定量加入制备好的 Fe_3O_4 , Fe_3O_4 的用量分别占 BiVO_4 理论产量的 10%、20%、30%(w/w),在超声振荡的条件下将硝酸铋溶液逐滴加入到偏钒酸铵溶液中去,使反应生成的 BiVO_4 沉淀附着于 Fe_3O_4 颗粒核心上。用浓氨水将 pH 值调节为 4, 90°C 水浴热搅拌 6 h。抽滤,洗涤, 80°C 烘干, 450°C 灼烧 1 h。所得的产品分别标记为 $\text{BiVO}_4(\text{Fe}_3\text{O}_4 10\%)$, $\text{BiVO}_4(\text{Fe}_3\text{O}_4 20\%)$ 和 $\text{BiVO}_4(\text{Fe}_3\text{O}_4 30\%)$ 。

1.3 催化剂的晶型及形貌表征

XRD 分析采用日本理学公司 D/max-RB 12kW 旋转阳极 X 射线衍射仪,辐射源采用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线 ($\lambda=0.154\ 06 \text{ nm}$),工作电压 40 kV,工作电流 100 mA,采用系统自带在固体探测器,石墨单色器滤波,闪烁计数器记录 X 射线强度,扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim 90^\circ$ 。以德国 ZEISS 公司 SUPRA 55 型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM,加速电压 10 kV)和 Philips CM200-FEG 型透射电镜(TEM,加速电压 200 kV)进行形貌分析,在北京彼奥德公司 SSA-4200 全自动物理吸附仪上进行比表面积测定,采用 BET 方法计算样品的比表面积。以北京普析通用仪器有限责任公司 TU-1901 型紫外-可见分光光度计测量样品的漫反射光谱(硫酸钡作为标准参比样品),扫描范围 400~800 nm。

1.4 等电点的测量

以去离子水将制备的 BiVO_4 和磁性 BiVO_4 产品配制成 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的稀悬浊液,并用 HCl 和氨水调节一系列的 pH 值($\text{pH}=1, 4, 7, 10, 13$),利用 NANO ZS(型号:ZEN 3600,英国 Malvern Instrument Ltd.)纳米粒度和电位仪测量 ζ 电位,求得各物质的等电点^[19]。

1.5 光催化实验

以亚甲基蓝溶液模拟工业废水,考察磁性 BiVO_4 的光催化性能。将 30 mL 浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的亚甲基蓝溶液置于小烧杯中,加入 0.2 g 制备好的样品,振荡后在黑暗中静置 12 h 使样品吸附完全。以 100 W 白炽灯为光源,用滤光片使得只有 $\lambda \geq 400 \text{ nm}$ 的可见光通过。液面与光源的距离为 10 cm。每 2 h 取上清液于 721 型分光光度计上 $\lambda=664 \text{ nm}$ 处检测亚甲基蓝的吸光度。在低浓度范围内,吸光度与浓度有良好的线性对应关系,且遵守朗

伯-比尔定律, 因此由吸光度的变化可监测溶液中亚甲基蓝的浓度。

2 结果与讨论

2.1 样品的磁性

图 1 是水溶液中的磁性 $\text{BiVO}_4(\text{Fe}_3\text{O}_4\ 10\%)$ 经磁铁分离后的情况与普通 BiVO_4 的对比。将永磁铁置于烧杯底部 3 min 后磁性 BiVO_4 悬浊液即可变澄清透明, 而普通的 BiVO_4 放置同样的时间依然是混浊的悬浊液。由此可见, 制备的产品具备较好的磁性, 利用磁铁可达到比一般 BiVO_4 更优良的分离效果。



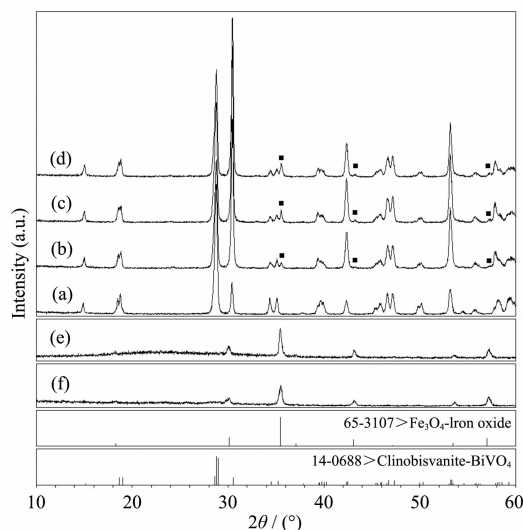
图 1 普通 BiVO_4 与磁性 BiVO_4 在水中的分离情况对比

Fig.1 separation of BiVO_4 and magnetic BiVO_4 in water

2.2 样品的 XRD 分析

图 2 为制备的 Fe_3O_4 、 BiVO_4 、磁性 BiVO_4 的 XRD 图。 Fe_3O_4 的特征峰与 Fe_3O_4 的 PDF(65-3107)完全吻合, 为立方尖晶石相, 且经过 1 h 的 450 $^{\circ}\text{C}$ 热处理后其晶型未发生改变, 也无新物质生成。 BiVO_4 有 3 种晶型结构: 单斜白钨矿型、四方白钨矿型和四方锆石型。其中, 单斜白钨矿型 BiVO_4 的光催化活性最好^[20]。因此, 制备的 BiVO_4 的晶型为单斜白钨矿型是保证其光催化活性的重要条件。从图 2 可以看出, 纯 BiVO_4 和磁性 BiVO_4 在 28.6 $^{\circ}$ 、30.5 $^{\circ}$ 、34.1 $^{\circ}$ 和 53.1 $^{\circ}$ 处均出现了明显的衍射峰, 且在 19.0 $^{\circ}$ 、35.2 $^{\circ}$ 和 46.0 $^{\circ}$ 处出现了单斜白钨矿结构的标志性双峰^[18,21]。通过对照标准 PDF 卡片(14-0688)得知, 制备的 BiVO_4 和磁性

BiVO_4 的晶型都属于单斜白钨矿结构, Fe_3O_4 并未进入 BiVO_4 晶格而使其晶型结构发生改变。因为与 Fe_3O_4 的衍射峰发生重叠的缘故, 磁性 BiVO_4 在 35.45 $^{\circ}$ 、43.35 $^{\circ}$ 、57.3 $^{\circ}$ 处出现了衍射峰, 同时, 30.5 $^{\circ}$ 、47.15 $^{\circ}$ 、53.1 $^{\circ}$ 附近的峰也有所增强, 如图中标示。



(a) BiVO_4 ; (b) $\text{BiVO}_4(\text{Fe}_3\text{O}_4\ 10\%)$; (c) $\text{BiVO}_4(\text{Fe}_3\text{O}_4\ 20\%)$; (d) $\text{BiVO}_4(\text{Fe}_3\text{O}_4\ 30\%)$; (e) Fe_3O_4 ; (f) $\text{Fe}_3\text{O}_4(450\ ^{\circ}\text{C}\ \text{calcined for 1 h})$

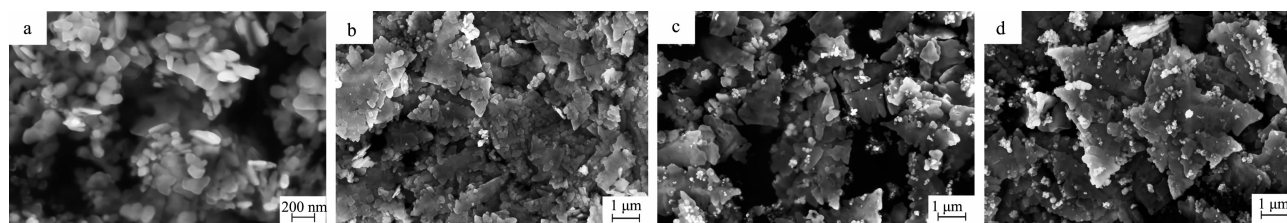
图 2 Fe_3O_4 、 BiVO_4 和磁性 BiVO_4 的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of BiVO_4 and magnetic BiVO_4

2.3 样品的形貌表征

图 3 为 BiVO_4 和磁性 BiVO_4 的 SEM 照片。由图可见, 加入 Fe_3O_4 磁性粒子的 BiVO_4 在形貌上与纯 BiVO_4 有很大区别。纯 BiVO_4 样品的颗粒呈近似椭圆形, 粒径在 200 nm 左右, 有较明显的团聚现象。而磁性 BiVO_4 的颗粒较大, 呈方片状, 粒径在 2~5 μm , 有枝晶细微结构, 团聚情况有所改善。随着 Fe_3O_4 含量升高, 磁性 BiVO_4 的粒径也逐渐增大, 形状也变得更加规则。

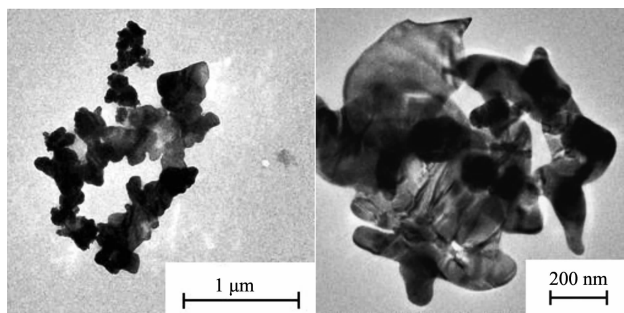
为了更细致地考察磁性 BiVO_4 的形貌, 将样品超声分散处理后进行了 TEM 表征。图 4 是制备的磁性 $\text{BiVO}_4(\text{Fe}_3\text{O}_4\ 10\%)$ 的 TEM 照片。因为 Fe_3O_4 是磁



(a) BiVO_4 ; (b) $\text{BiVO}_4(\text{Fe}_3\text{O}_4\ 10\%)$; (c) $\text{BiVO}_4(\text{Fe}_3\text{O}_4\ 20\%)$; (d) $\text{BiVO}_4(\text{Fe}_3\text{O}_4\ 30\%)$

图 3 BiVO_4 和磁性 BiVO_4 的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of BiVO_4 and magnetic BiVO_4 samples

图 4 Fe_3O_4 和磁性 BiVO_4 的 TEM 照片Fig.4 TEM images of BiVO_4 and magnetic BiVO_4 samples

性物质,比无磁性的 BiVO_4 能够吸引更多的电子,因此,在磁性 BiVO_4 的 TEM 照片中, Fe_3O_4 粒子呈现较深的颜色, BiVO_4 则呈现较浅的颜色。

2.4 样品的比表面积分析

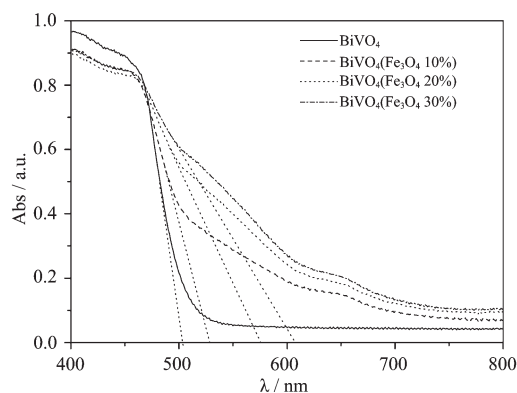
BET 法测得 BiVO_4 、 $\text{BiVO}_4(\text{Fe}_3\text{O}_4\ 10\%)$ 、 $\text{BiVO}_4(\text{Fe}_3\text{O}_4\ 20\%)$ 和 $\text{BiVO}_4(\text{Fe}_3\text{O}_4\ 30\%)$ 的比表面积分别为 11、10、10、9 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。可以看出,磁性 BiVO_4 的比表面积与纯 BiVO_4 相差不多。物质的吸附量与其比表面积有很大关系,一般来说,比表面积越大吸附量也就越大。很显然磁性 BiVO_4 在这一方面并不占优势。

2.5 样品的 UV-Vis 吸收光谱

纯 BiVO_4 和磁性 BiVO_4 的紫外可见光漫反射光谱见图 5。所有样品在可见光区均有吸收,但后者在可见光区的吸收更为明显,吸收边的红移程度随 Fe_3O_4 含量增加而逐渐变大,样品的颜色也逐渐加深,从柠檬黄过渡到橙红色。由图中的曲线的吸收边可以确定纯 BiVO_4 和磁性 BiVO_4 的禁带宽度,计算公式为:

$$E_g = 1240 / \lambda_g \quad (1)$$

其中 λ_g 表示漫反射边延长线与横轴交点处的波长(单位: nm), E_g 为物质的禁带宽度(单位: eV)^[22]。半导体物质是否具有可见光催化活性, E_g 的大小是一个关键因素。计算所得 BiVO_4 、 $\text{BiVO}_4(\text{Fe}_3\text{O}_4\ 10\%)$ 、 $\text{BiVO}_4(\text{Fe}_3\text{O}_4\ 20\%)$ 和 $\text{BiVO}_4(\text{Fe}_3\text{O}_4\ 30\%)$ 的 E_g 分别为 2.45、2.32、2.19、2.10 eV。可见,增大 Fe_3O_4 含量可以降低催化剂的禁带宽度,并使样品在可见光区的吸收增强。这对提高催化剂的光催化活性是有利的。可见光吸收增强,光子的利用率将增大,更多的光子被吸收从而激发 BiVO_4 价带上的电子; E_g 降低, BiVO_4 价带上的电子将更易于被激发越过禁带跃迁至导带,在导带和价带分别形成光生电子和光生空穴,二者都可生成强氧化性的羟基自由基($\text{OH}\cdot$),从而将亚

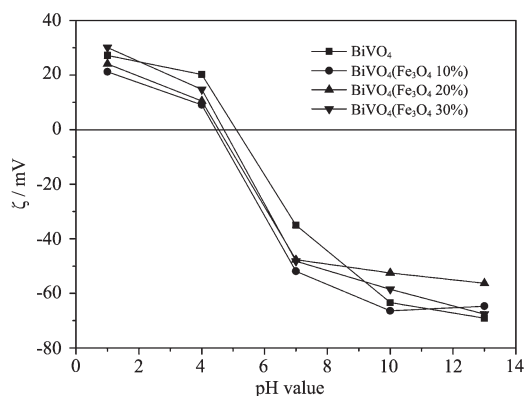
图 5 纯 BiVO_4 和磁性 BiVO_4 的紫外可见光漫反射光谱Fig.5 UV-Vis diffuse reflectance spectra of BiVO_4 and magnetic BiVO_4 samples

甲基蓝分子氧化降解^[23]。

2.6 样品的等电点

对不同 pH 值的产品溶液做 ζ 电位表征,以 pH 对 ζ 电位作图,结果如图 6。当溶液达到某个 pH 值时粒子表面电位为零,这个特定的 pH 值即为等电点^[24]。

由图 6 可以得出 BiVO_4 、 $\text{BiVO}_4(\text{Fe}_3\text{O}_4\ 10\%)$ 、 $\text{BiVO}_4(\text{Fe}_3\text{O}_4\ 20\%)$ 和 $\text{BiVO}_4(\text{Fe}_3\text{O}_4\ 30\%)$ 的等电点分别为 5.10、4.44、4.54、4.70, Fe_3O_4 的引入导致了催化剂等电点的降低。在中性的亚甲基蓝溶液中,磁性 BiVO_4 比普通 BiVO_4 表面带有更多的负电荷。亚甲基蓝是一种阳离子染料,在水溶液中形成一价有机阳离子型季胺盐离子基团^[25-27],更易于吸附在带有更多负电荷的磁性 BiVO_4 粒子表面。而催化剂表面吸附的亚甲基蓝分子增多,光催化反应也就更容易进行,这对提高催化剂对亚甲基蓝的降解效率是有利的。

图 6 不同 pH 值条件下 BiVO_4 和磁性 BiVO_4 的 ζ 电位
Fig.6 ζ potential of BiVO_4 and magnetic BiVO_4 samples under different pH values

2.7 样品的可见光催化活性

图 7 为空白样、 BiVO_4 和磁性 BiVO_4 对亚甲基蓝的可见光降解曲线,纵座标表示某时间亚甲基蓝浓度(C)与初始浓度(C_0)的比值。从图中可以看出,8 h 光照前后空白样的亚甲基蓝浓度几乎无变化,可见其没有发生光降解作用。只加入 Fe_3O_4 的溶液在黑暗中静置后以及光照后亚甲基蓝的浓度也几乎不变,说明 Fe_3O_4 并不吸附亚甲基蓝,也没有可见光催化性。加入 BiVO_4 的溶液,暗反应后亚甲基蓝的浓度下降了一些,光降解实验结束后则降至 42% 左右,这表明单纯的 BiVO_4 可以吸附一定量的亚甲基蓝,并具有一定的可见光催化活性。而加入磁性 BiVO_4 的溶液,不仅暗反应后亚甲基蓝的浓度大幅度下降,8 h 光降解后的亚甲基蓝浓度也降至 20% 左右,降解效率比纯 BiVO_4 有很大提高。对比 BiVO_4 和磁性 BiVO_4 暗反应前后溶液中亚甲基蓝的浓度可得知,虽然 Fe_3O_4 本身并不吸附亚甲基蓝,但其加入却会使 BiVO_4 催化剂对亚甲基蓝的吸附有所增加。结合 2.4 与 2.6 的检测结果来看,这种吸附量的提升应归因于掺入 Fe_3O_4 的 BiVO_4 其等电点比纯 BiVO_4 有所降低,与比表面积并没有关系。同时,由 2.5 可知磁性 BiVO_4 的 E_g 比纯 BiVO_4 的小,在可见光区的吸收也比纯 BiVO_4 强,因此光催化活性更高。催化剂表面吸附的亚甲基蓝分子增加、对可见光的吸收增强、禁带宽度降低都有利于改善催化剂的降解效果。虽然在质量相同的情况下磁性 BiVO_4 材料中能够起到催化作用的 BiVO_4 的含量比纯 BiVO_4 少是不利因素,但在 Fe_3O_4 含量不超过 10% 时,这些有利因素仍能

带来 8 h 光降解效率比纯 BiVO_4 大幅度提高的表现结果。但当 Fe_3O_4 的含量达到 30% 时,因对亚甲基蓝无吸附降解作用的 Fe_3O_4 增多,催化剂的吸附量的增加已经很有限,且对亚甲基蓝的降解效率也无明显提高。这是因为,虽然 Fe_3O_4 含量增大有利于降低 E_g 提高催化剂的催化活性,但同时因 BiVO_4 的含量降低,导致能够产生光催化作用的活性中心减少,进而影响了降解效率的提高。

3 结 论

采用沉淀法制备出一种全新的磁性 BiVO_4 可见光催化材料。利用磁铁可以将其从反应后的溶液中较好地分离出来,解决普通 BiVO_4 在水体中不易沉降分离的问题。且磁性 BiVO_4 对亚甲基蓝的降解效率也比 BiVO_4 有较大提高,这不仅是因为磁性 BiVO_4 的 E_g 比纯 BiVO_4 的小,在可见光区的吸收比纯 BiVO_4 强,其对亚甲基蓝的吸附量比后者有所增加也是原因之一。但这种吸附量的提升的原因并不是磁性 BiVO_4 的比表面积增大,而是由于其等电点比普通 BiVO_4 有明显降低,在溶液中更易于吸附亚甲基蓝分子,使光催化降解反应更易发生的缘故。 Fe_3O_4 的含量综合考量应以占 BiVO_4 质量的 10% 为最佳。

参考文献:

- [1] Zhang L W, Fu H B, Zhang C, et al. *J. Solid State Chem.*, **2006**,**179**:804-811
- [2] Huang C M, Pan G T, Li Y C M, et al. *Appl. Catal. A: General*, **2009**,**358**:164-172
- [3] Yin J, Zou Z G, Ye Y H. *Chem. Phys. Lett.*, **2003**,**378**:24-28
- [4] Kudo A, Ueda K, Kato H, et al. *Catal. Lett.*, **1998**,**53**:229-230
- [5] Zhang X, Ai Z H, Jia F L, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2007**, **103**(1):162-167
- [6] Kohtani S, Koshiko M, Kudo A, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2003**,**46**:573-586
- [7] Liu J B, Wang H, Wang S, et al. *Mater. Sci. Eng. B*, **2003**, **104**:36-39
- [8] Gotic M, Music S, Ivanda M, et al. *J. Mol. Struct.*, **2005**,**744-747**(1):535-540
- [9] Jing H Q, Endo H, Natori H, et al. *J. Euro. Cera. Soc.*, **2008**,**28**:2955-2962
- [10] Zhou L, Wang W Z, Liu S W, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**,**252**(1/2):120-124

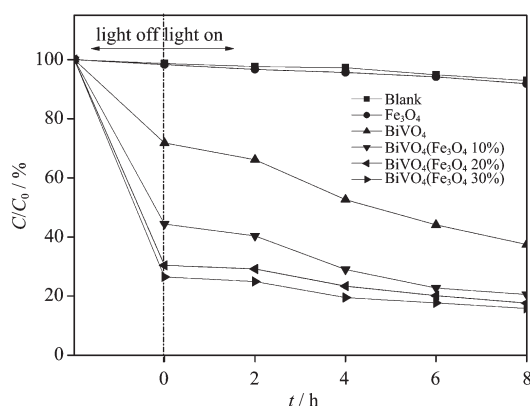


图 7 BiVO_4 和磁性 BiVO_4 对亚甲基蓝的可见光降解曲线

Fig.7 Photocatalytic degradation curves for methyl blue over BiVO_4 and magnetic BiVO_4 samples under visible light irradiation

- [11] Xu H, Wu C D, Li H M, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2009**, **256**: 597-602
- [12] Xu H, Li H M, Wu C D, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2008**, **153**: 877-884
- [13] Xu H, Li H M, Wu C D, et al. *Mater. Sci. Eng. B*, **2008**, **147**: 52-56
- [14] Ge L. *Mater. Chem. Phys.*, **2008**, **107**: 465-470
- [15] Ge L. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2008**, **282**: 62-66
- [16] Long M C, Cai W M, Cai J, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**(41): 20211-20216
- [17] Francois R, Andre' L, Michel D. *Chem. Mater.*, **2006**, **18**: 771-777
- [18] Galembeck A, Alves O L. *Thin Solid Films*, **2000**, **365**: 90-93
- [19] QIU Yong-Liang (丘永樑), CHEN Hong-Ling (陈洪龄), WANG Xiao-Zu (汪效祖), et al. *J. Chem. Eng. Chinese Univer. (Gaodeng Huaxue Gongcheng Xuebao)*, **2005**, **19**(1): 129-133
- [20] Tokunaga S, Kato H, Kudo A. *Chem. Mater.*, **2001**, **13**(12): 4624-4628
- [21] Zhou L, Wang W Z, Zhang L, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111**: 13659-13664
- [22] ZHANG Ai-Ping (张爱平), ZHANG Jin-Zhi (张进志). *J. Mol. Catal. (Fenzi Chuihua)*, **2010**, **24**(1): 51-56
- [23] GE Lei (戈磊), CUI Li-Shan (崔立山), et al. *J. Chinese Ceram. Soc. (Guosuanyan Xuebao)*, **2008**, **36**(3): 320-324
- [24] Subramanian S, Noh J S, Schwarz J A. *J. Catal.*, **1988**, **114**: 433-439
- [25] Faria P C C, Órfão J J M, Pereira M F R. *J. Water Res.*, **2004**, **38**: 2043-2052
- [26] Lazaridis N K, Karapantsios T D, Georgantas D. *J. Water Res.*, **2003**, **37**: 3023-3033
- [27] ZHAO Li-Yan (赵立艳), WANG Xue-Kai (王学凯), GUO Yu-Guo (郭玉国), et al. *Acta Physico-Chimica Sinica (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2003**, **19**(10): 896-901