第 48 卷第 5 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 48，No. 5
2020 年 5 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　May，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20190532

稀土离子掺杂钒酸铋纳米晶的制备、晶体结构特征及光谱性质

廖　蕊，黄鹤燕，李园利，潘小琴，郭宝刚，李同彩，张行泉，刘海峰，谢瑞士

(西南科技大学生命科学与工程学院，核废物与环境安全国防重点学科实验室，分析测试中心，四川 绵阳 621010)

摘　要：采用化学溶液法合成了不同稀土离子(Nd^{3+}、Y^{3+}、Eu^{3+})掺杂的 $BiVO_4$ 纳米晶。利用 X 射线衍射分析、扫描电子显微分析、能量色散 X 射线光谱、Fourier 红外光谱、Raman 光谱、紫外−可见光漫反射光谱以及荧光光谱研究了样品的物相、晶体结构、成分、形貌、局部结构、表面化学和光谱性质。结果表明：不同离子掺杂的 $BiVO_4$ 样品尺寸处于纳米尺度，不同离子掺杂的 $BiVO_4$ 纳米晶具有四方相晶体结构，这些纳米晶呈现出清晰的轮廓及规则的形貌，表明得到的纳米晶具有较好的结晶性能，且表现出一定程度的晶格畸变。在 247、367、763、855 cm^{-1} 附近出现的掺杂 $BiVO_4$ 纳米晶的拉曼峰，与四方相 $BiVO_4$ 结构的振动频率相吻合。紫外−可见光漫反射光谱表明，随着掺杂离子的引入，$BiVO_4$ 纳米晶样品内部电子结构发生了变化，$BiVO_4$、Eu:$BiVO_4$、Y:$BiVO_4$ 和 Nd:$BiVO_4$ 纳米晶的禁带宽度，分别为 2.50、2.74、2.90、2.94 eV，说明通过掺杂不同离子可以调控半导体纳米晶的禁带宽度。光致发光谱表明，Eu:$BiVO_4$ 纳米晶的发光峰具有最低的强度，说明 Eu:$BiVO_4$ 纳米晶具有最低的电子空穴复合效率，暗示该纳米晶具有较高的光催化活性。Y:$BiVO_4$ 纳米晶的发光峰强度最高，表明该半导体纳米晶的电子空穴复合效率最高。

关键词：化学溶液法；钒酸铋；掺杂纳米晶；晶体结构；光谱性质；稀土离子
中图分类号：O649.1; O433.4　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)05–0739–06
网络出版时间：2020–03–06



Preparation, Crystal Structure and Spectral Properties of Bismuth Vanadate Nanocrystals Doped with Rare Earth Ions

LIAO Rui, *HUANG Heyan*, *LI Yuanli*, *PAN Xiaoqin*, *GUO Baogang*, *LI Tongcai*, *ZHANG Xingquan*, *LIU Haifeng*, *XIE Ruishi*
(School of Life Science and Engineering, Fundamental Science on Nuclear Wastes and Environmental Safety Laboratory, Analytical and Testing Center, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China)

Abstract: Different rare earth ions (*i.e.*, Nd^{3+}, Y^{3+}, Eu^{3+}) doped $BiVO_4$ nanocrystals were synthesized by a chemical protocol method. The phase composition, crystal structure, morphology, local structure, surface chemistry and spectral properties of the nanocrystal samples were investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, ultraviolet-visible diffusion reflective spectroscopy and photoluminescence spectroscopy. The results show that the sizes of different ion-doped $BiVO_4$ crystals are in nanoscale, the $BiVO_4$ nanocrystals doped with different ions have a tetragonal crystal structure. and the obtained nanocrystals have regular morphologies and clear profiles, indicating that the obtained nanocrystals have a good crystallization performance and exhibit a certain degree of lattice distortion. Raman peaks of doped $BiVO_4$ nanocrystals appear at about 247, 367, 763 and 855 cm^{-1}, which are consistent with the characteristic vibration frequencies of $BiVO_4$ structure with tetragonal phase. UV-visible diffuse reflectance spectrum shows that the internal electronic structure of the $BiVO_4$ nanocrystals changes after doping ions, the band gap energies of $BiVO_4$, Eu:$BiVO_4$, Y:$BiVO_4$ and Nd:$BiVO_4$ nanocrystal are 2.50, 2.74, 2.90 and 2.94 eV, respectively, indicating that doping different ions could regulate the band gap of the semiconductor nanocrystals. Based on the results by photoluminescence spectroscopy, the minimum luminescence intensity of Eu:$BiVO_4$ nanocrystals is obtained, showing the minimum electron hole recombination efficiency, which is suggested that the Eu:$BiVO_4$ nanocrystals has higher photocatalytic activity. The maximum luminescence intensity of Y:$BiVO_4$ nanocrystal is obtained,

收稿日期：2019–07–01。　修订日期：2019–09–16。
基金项目：国家自然科学基金项目(51502249)，西南科技大学科研项目(17LZX543、18LZX524)，西南科技大学大学生创新基金项目(CX19-013)。
第一作者：廖　蕊(1998—)，女，本科生。
通信作者：谢瑞士(1982—)，男，博士，副研究员。

Received date: 2019–07–01.　**Revised date:** 2019–09–16.
First author: LIAO Rui (1998−), female, Bachelor candidate.
E-mail: 2362167859@qq.com
Correspondent author: XIE Ruishi (1982−), male, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: rxie@foxmail.com

thus having the maximum electron hole recombination efficiency.

Keywords: chemical protocol; bismuth vanadate; doped nanocrystals; crystal structure; spectral properties; rare earth ions

钒酸铋($BiVO_4$)作为一种半导体材料，具有太阳光利用率高、化学稳定性好、无毒等特点，获得了研究人员的强烈关注[1–5]。研究人员采用离子掺杂(*A* 位或 *B* 位)的方法改变 $BiVO_4$ 的光电或光催化性能，发现 *A* 位掺杂是利用引起 $BiVO_4$ 晶体缺陷来提高其光电或光催化性能的，归因于周围电子环境或 Bi 离子半径与掺杂离子的差异。文献对掺杂 $BiVO_4$ 的晶体结构性质的系统研究较少[6–8]，主要关注掺杂引起的“缺陷”。

众所周知，对 $BiVO_4$ 进行元素掺杂后，由于掺杂离子的引入，导致 $BiVO_4$ 晶格发生畸变，改变铋离子的电子自旋方向，从而改变 $BiVO_4$ 的物理性能。要设计制备高活性的半导体材料和提高现有半导体的物理性能，就需要从一个新的角度来认识和研究金属离子掺杂纳米半导体的结构、性能及其内在机制。深入研究掺杂对微观结构、光学特性和电子结构的影响，不仅可以为掺杂半导体纳米材料的改性机理研究提供科学依据，揭示掺杂提高半导体纳米材料的本质规律，而且对于开发高效率的半导体纳米材料具有重要的指导意义。

目前合成 $BiVO_4$ 基微纳材料的方法主要有高温固相法、共沉淀法和反胶束法，然而许多合成技术存在一些不足，如有机溶剂和原材料成本高，煅烧温度高，反应时间长。因此，采用一种反应条件温和、简易的合成技术来制备 $BiVO_4$ 基纳米材料是十分必要的。

研究者们经常采用金属离子对 $BiVO_4$ 掺杂改性，例如 Nb、Mo、W[9–14]等。Zhang 等采用低温水热路线合成了沿(010)晶面生长的单分散的 $BiVO_4$ 纳米棒[15]。产物拥有较大的比表面积，使其更强的吸附性能。晶面的定制生长可以导致电子在该晶面聚集并且利于空穴–电子的分离。此外，大量 V^{4+}提供了足够的氧空位。Zhou 等使用可控的胶体晶体模板，借助夹心溶液渗透方法开发了一种 3D 纳米大介孔结构的 Mo:$BiVO_4$ 薄膜[16]。采用此方案，极大提升了产物的光电流密度。然而 $BiVO_4$ 材料在掺杂后的晶体结构性质的深入研究还比较缺乏。另外，虽然 $BiVO_4$ 具有光稳定性，但构成异质结的其他半导体的光腐蚀是工业应用合成的纳米复合材料进行污染物矿化的一个严重问题。然而，这种问题并没有发生在掺杂 $BiVO_4$ 上，最近有报道合成了掺杂 $BiVO_4$ 材料，如 Colón 等通过微波辅助水热法合成了 Er 掺杂 $BiVO_4$ 纳米材料[6]，该研究首次报道四方 $BiVO_4$ 表现出比单斜晶 $BiVO_4$ 更好的光催化性能，而 Er^{3+}存在会导致在较高负载下出现四方相；Mullins 等通过浮区法生长得到 Mo 或 W 掺杂 $BiVO_4$ 单晶材料[17]，反应所需温度达到 900℃，探究了所合成 $BiVO_4$ 单晶的复合电荷载流子传输和光电化学特征；Zhang 等通过溶胶-凝胶法和模板化法合成了 C 掺杂 $BiVO_4$ 分级结构[18]，反应需对黄油翼生物模板进行长达 36 h 以上的处理，耗时较长；武文斌通过水热法合成了不同离子(Er、Nd、Eu、Ce)掺杂 $BiVO_4$ 的橄榄型纳米材料，反应需要表面活性剂(SDS)的参与，探究了所合成纳米材料的光催化性能。

因此拟采用一种简易的化学溶液法，合成不同稀土离子(Eu^{3+}、Y^{3+}和 Nd^{3+})掺杂 $BiVO_4$ 纳米材料，从而调控其光学性能。同时系统地研究了不同稀土掺杂离子(Nd^{3+}、Y^{3+}、Eu^{3+})的 $BiVO_4$ 纳米晶的物相、晶体结构性质、成分、形貌、局部结构、表面化学和光谱性质，并研究了相关机理。所提出的合成方案，具有较低的反应温度，无需采用模板或配体，无需复杂的制备条件(如，微波、电场、磁场)，也无需复杂的仪器设备。本研究将为简易宏量制备掺杂半导体纳米晶提供了一种新的途径，对于开发高性能半导体纳米材料具有重要的意义。

1 实验

1.1 原料

硝酸铋($Bi(NO_3)_3·5H_2O$，99%，质量分数)，硝酸(HNO_3，66.5%)，氢氧化钠(NaOH，96.0%)，钒酸铵(NH_4VO_3，99%)，无水乙醇(C_2H_6O，99.7%)，异丙醇(C_3H_8O，99%)，氧化铕(Eu_2O_3，99.99%)，氧化钇(Y_2O_3，99.9%)，硝酸钕($NdN_3O_9·6H_2O$，99%)。以上试剂均为分析纯。实验用水为去离子水。

1.2 掺杂 $BiVO_4$ 纳米晶的制备

称取 4.900 g 硝酸铋($Bi(NO_3)_3·5H_2O$)加入 20.0 mL 4.0 mol/L 硝酸(HNO_3)溶液搅拌溶解制备成 A 液备用。按 $n(Eu^{3+}$或 Y^{3+}或 $Nd^{3+}):n(Bi^{3+})$=1:99 配制好掺杂离子溶液备用。称取 1.182 g 钒酸铵(NH_4VO_3)加入 40.0 mL 2.0 mol/L 氢氧化钠(NaOH)溶液搅拌溶解制备成 B 液。将 B 液放入三颈烧瓶置于集热式恒温磁力搅拌器中油浴加热至 100 ℃，用胶头滴管缓慢滴加 A 液，以至混合均匀，用胶头滴管缓慢滴加已经配制好的不同掺杂离子的溶液，用

2 mol/L 的NaOH溶液调节 pH 值到4，继续在 100 ℃下反应 2 h。反应结束后，自然冷却至室温，离心，分别用去离子水、异丙酮以及乙醇分别洗涤 2 次，得到黄色固体，自然晾干，研磨成粉末，备用。

1.3　样品的表征

用 X 射线衍射仪(X'Pert PRO 型，荷兰帕纳科公司，附带能谱仪 EDX)测试样品的 XRD 谱；用 Fourier 红外光谱(Spectrum One 型，美国 PE 仪器公司)和 Raman (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 UV-Vis DRS 光谱；用荧光光度计(F-4600 型，日本日立公司)测试样品的发光性质。

2　结果与讨论

2.1　XRD 分析

图 1 为不同离子掺杂的 $BiVO_4$ 纳米晶的 XRD 谱。从图 1 可以看出，所有掺杂纳米晶的衍射峰归属于结晶的四方相钒酸铋，物相较纯，与标准卡片(JCPDS 14-0133)一致。衍射峰位置在 18.32°、24.37°、30.67°、32.68°、34.71°、48.40°分别归属于四方相钒酸铋的六强峰(101)、(200)、(211)、(112)、(220)、(312)晶面。而未掺杂的 $BiVO_4$ 纳米晶，其衍射峰位置在 18.98°、28.95°分别对应于单斜相钒酸铋的(011)、(112)晶面，与标准卡片(JCPDS No. 83-1699)吻合，表明在此合成条件下得到未掺杂的纳米晶为四方相和单斜相共存的产物。与未掺杂 $BiVO_4$ 纳米晶相比，掺杂的 $BiVO_4$ 纳米晶的 XRD 谱没有发现多余杂质(如，Eu、Y 和 Nd 的单质或者氧化物)的衍射峰，证实这些金属离子的掺杂对 $BiVO_4$ 基体的结构未造成破坏，也进一步证明 Nd^{3+}、Y^{3+}和 Eu^{3+}成功掺入到 $BiVO_4$ 基体中。因为 Eu^{3+}离子半径(0.107 nm)、Y^{3+}离子半径(0.102 nm)、Nd^{3+}离子半径(0.114 nm)和 Bi^{3+}离子半径(0.103 nm)接近，它们也具有基体阳离子(Bi^{3+})相同的价态，这些离子容易取代 $BiVO_4$ 晶格中 Bi^{3+}离子。当掺杂离子的半径大于或小于基体的离子半径时，掺杂离子替代晶格中的离子将引起基体的晶格畸变，从而引起衍射峰的偏移。采用 Stokes–Wilson 方程计算了产物的晶格应变。$BiVO_4$、Eu:$BiVO_4$、Y:$BiVO_4$ 和 Nd:$BiVO_4$ 纳米晶的晶格应变分别为 0.17%、0.12%、0.176%、0.317%，表明掺杂离子后，$BiVO_4$ 纳米晶确实表现出一定程度的晶格畸变。

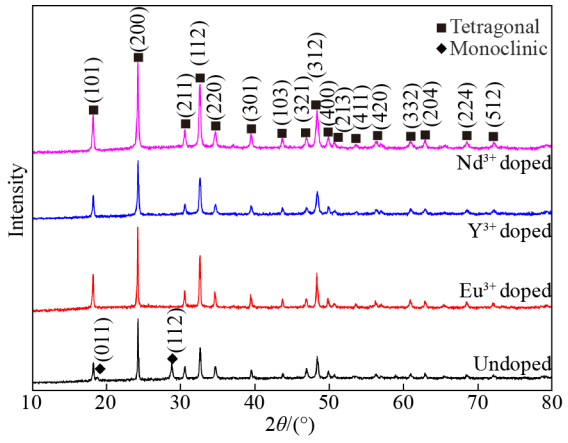


图 1　不同离子掺杂的 $BiVO_4$ 纳米晶的 XRD 谱

Fig. 1　XRD patterns of doped $BiVO_4$ nanocrystals with different ions

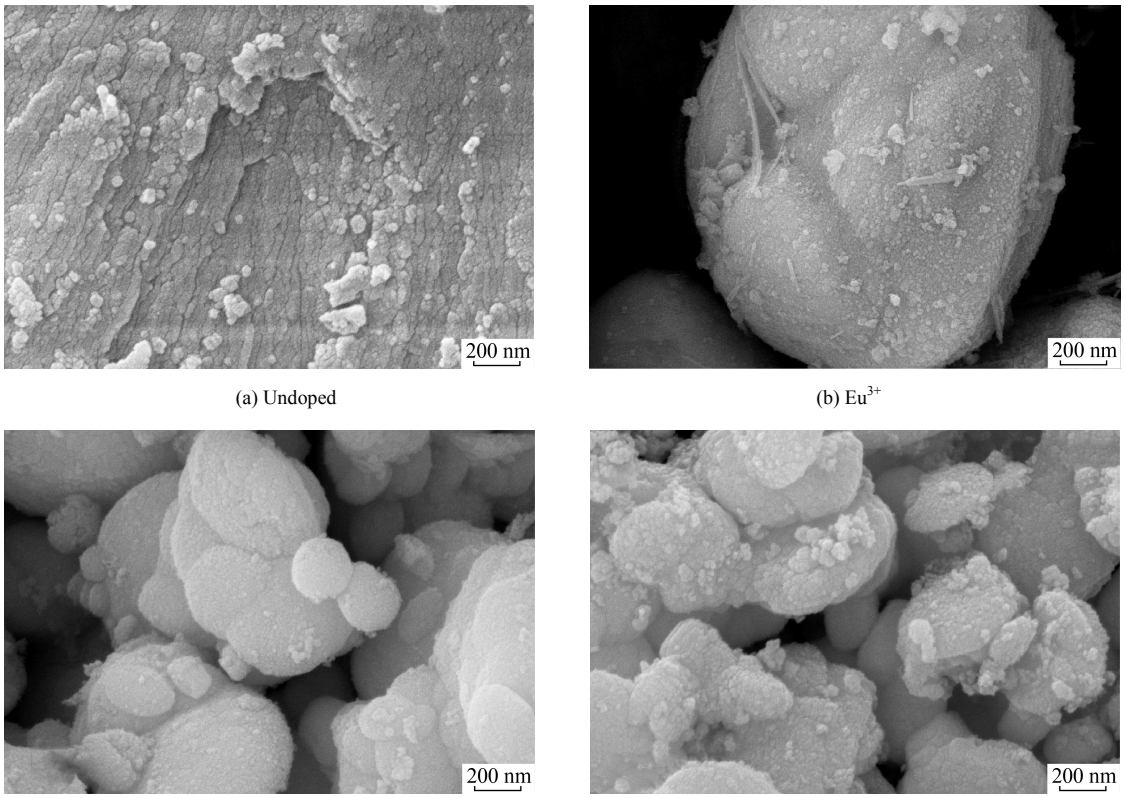
此外，样品的 XRD 峰出现了一定程度的宽化，表明所合成的样品处于纳米尺度。采用 Scherrer 方程[19]，计算了 $BiVO_4$、Eu:$BiVO_4$、Y:$BiVO_4$ 和 Nd:$BiVO_4$ 纳米晶的晶粒尺寸，分别为 70.6、49.9、48.6、43.8 nm。对比几种样品的晶粒尺寸，可以发现，掺杂后的 $BiVO_4$ 纳米晶的晶粒尺寸相对于本征 $BiVO_4$ 纳米晶的晶粒尺寸有所减小，这表明掺杂对 $BiVO_4$ 纳米晶晶粒的生长会造成抑制作用。由于晶粒尺寸对光催化材料的活性的具有重要影响，因此晶粒尺寸的减小有利于提高其催化活性。这主要是因为粒径较小时，光生载流子从粒子的内部直接迁移到半导体材料表面的距离减小，有利于光生空穴和电子的迁移，降低空穴和电子的复合几率，从而提高催化材料的量子产率。

2.2　SEM 分析

图 2 为不同离子掺杂的 $BiVO_4$ 纳米晶的 SEM 照片。单个颗粒呈球状或近球状形态，合成的 $BiVO_4$ 基纳米晶的单个颗粒尺寸小于 100 nm。但是纳米晶的团聚现象比较严重，这可能是由于合成 $BiVO_4$ 基纳米晶在保存或者 SEM 制样的过程中吸收了空气中的水分，水分子在纳米颗粒的表面和粒间聚集，使颗粒彼此粘连起来，形成了所看到的团聚体形貌。纳米粒子具有清晰的轮廓和规则的形貌，表明合成的纳米晶结晶性能良好，这与 XRD 分析相吻合。

2.3　EDX 分析

图 3 为不同离子掺杂的 $BiVO_4$ 纳米晶的 EDX 光谱。可以发现，图 3 中出现了明显的 Bi、V、O 元素特征峰，说明成功合成了 $BiVO_4$ 纳米晶。此外，还观察到了掺杂离子 Eu^{3+}、Y^{3+}、Nd^{3+}的特征峰，进一步证明合成了掺杂的 $BiVO_4$ 纳米晶。

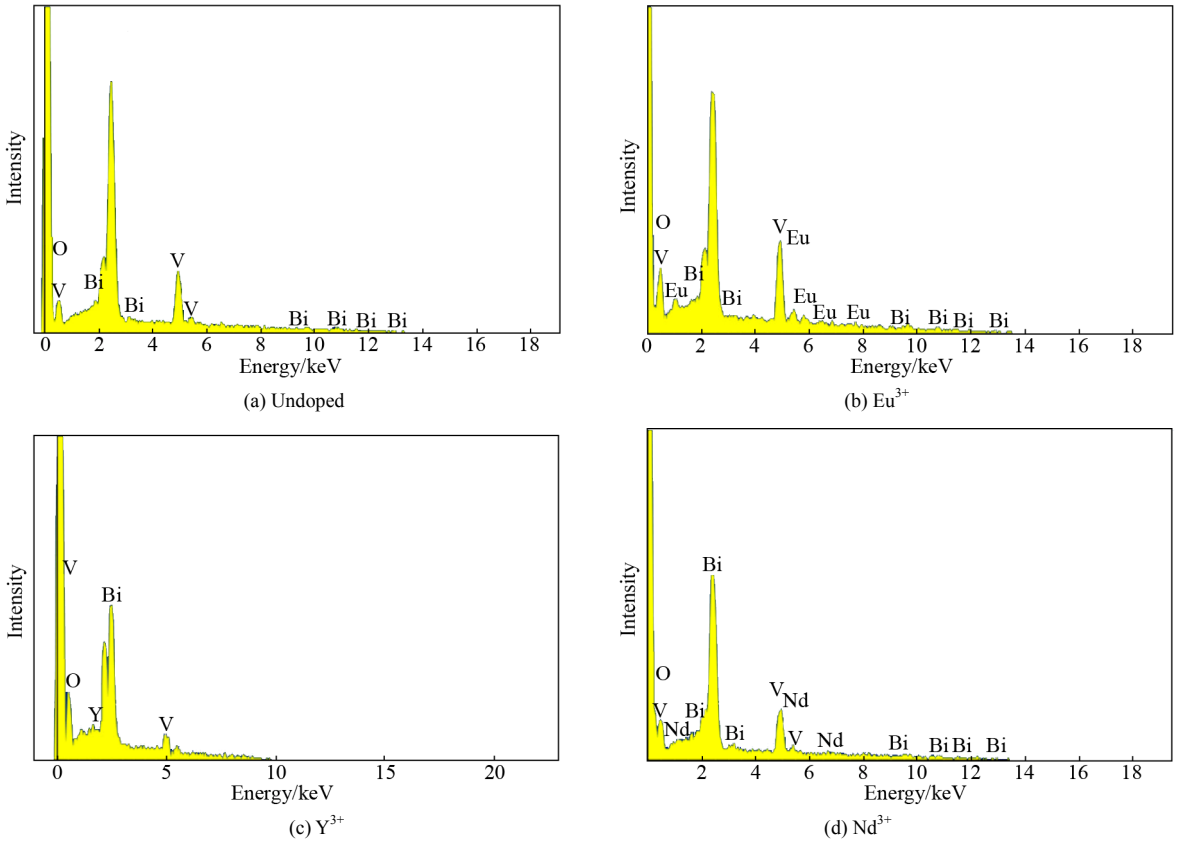


(a) Undoped (b) Eu^{3+}

(c) Y^{3+} (d) Nd^{3+}

图 2 不同离子掺杂的 $BiVO_4$ 纳米晶的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of doped $BiVO_4$ nanocrystals with different ions



(a) Undoped (b) Eu^{3+}

(c) Y^{3+} (d) Nd^{3+}

图 3 不同离子掺杂的 $BiVO_4$ 纳米晶的 EDX 光谱

Fig. 3 EDX spectra of doped $BiVO_4$ nanocrystals with different ions

2.4　FTIR 分析

图 4 为不同离子掺杂的 $BiVO_4$ 纳米晶的 FTIR 光谱。利用 FTIR 光谱研究了不同离子掺杂的 $BiVO_4$ 纳米晶的表面化学性质。图 4 中有 5 个明显的吸收带，其中位于 640~850 cm^{-1} 的 $BiVO_4$ 吸收带，是由于 Bi−O 和 VO_4^{3-}四面体中 V−O 的伸缩和弯曲振动造成的。在掺杂后，Eu:$BiVO_4$、Y:$BiVO_4$、Nd:$BiVO_4$ 纳米晶在这一吸收带有明显峰偏移，本征 $BiVO_4$ 的峰位由原来的 752 cm^{-1} 分别偏移到 755、760、753 cm^{-1}。1 400 cm^{-1} 附近的峰是样品吸附了空气中的 CO_2 而产生的。此外，在 3 431 和 1 626 cm^{-1} 附近均出现宽的吸收峰，分别对应于 H−O−H 与强氢键作用的 O−H 的伸缩振动以及 H−O−H 的弯曲振动，可能是由于纳米晶样品表面物理吸附了空气中的水所致。

2.5　Raman 分析

图 5 为不同离子掺杂的 $BiVO_4$ 纳米晶的 Raman 光谱。从图 5 可以看出，在 247、367、763、855 cm^{-1} 附近均可观察到 Raman 峰，与四方相 $BiVO_4$ 结构的振动峰相吻合。245 cm^{-1} 附近的峰对应于 Bi−O 拉伸振动模式(E_g)，367 cm^{-1} 附近的峰对应于 O−V−O 弯曲振动模式(A_g 对称)，763 cm^{-1} 附近的峰对应于 V−O 反对称拉伸振动模式(B_g 对称)，855 cm^{-1} 附近的峰对应于 V−O 对称拉伸振动模式(A_g 对称)。而 827 cm^{-1} 附近的峰对应于单斜相 $BiVO_4$ 的 V−O 的对称拉伸振动模式(A_g 对称)。单斜相 VO_4^{3-}的振动双峰(326 和 366 cm^{-1})之一(326 cm^{-1})没有观测到，说明单斜相中的 VO_4^{3-}结构不对称，这时的 V−O 存在两种键长；而在四方相中 VO_4^{3-}结构对称，4 个 V−O 键长相等。

2.6　UV-Vis DRS 分析

图 6 为不同离子掺杂的 $BiVO_4$ 纳米晶样品的 UV-Vis DRS 光谱。从图 6 可知，不同 $BiVO_4$ 基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 $BiVO_4$ 基纳米晶的吸收带边有明显的不同，随着掺入金属离子，吸收边发生蓝移，禁带宽度也有所改变。这表明随着掺杂离子的引入，纳米晶样品内部电子结构发生了变化。由半导体的光吸收阈值 λ 与禁带宽度 E_g 的关系式 E_g=1 240/λ，计算了不同 $BiVO_4$ 基纳米晶的禁带宽度(E_g)，分别为 2.50、2.74、2.90、2.94 eV。显然，通过改变反应参数，如不同掺杂离子，可以调控半导体纳米晶的禁带宽度。

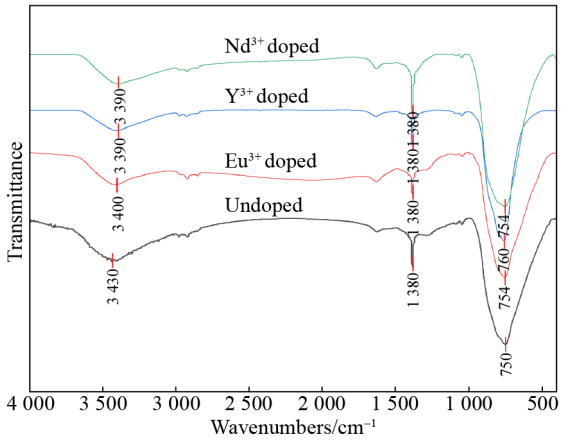


图 4　不同离子掺杂的 $BiVO_4$ 纳米晶的 FTIR 光谱

Fig. 4　FTIR spectra of doped $BiVO_4$ nanocrystals with different ions

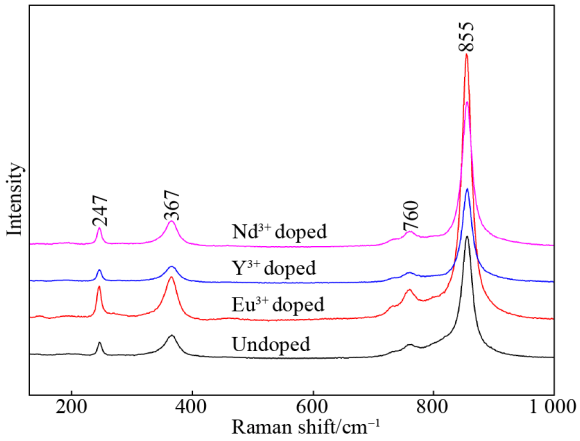


图 5　不同离子掺杂的 $BiVO_4$ 纳米晶的 Raman 光谱

Fig. 5　Raman spectra of doped $BiVO_4$ nanocrystals with different ions

2.7　PL 分析

光致发光(PL)谱，能够探索材料的表面缺陷，表面氧空位，还有光生载流子的复合与分离等性质，它可以有效地研究材料的电子结构及光学特性。光催化材料活性的一项重要指标为空穴电子分离效率。图 7 为不同离子掺杂的 $BiVO_4$ 纳米晶的 PL 光谱。从图 7 可以看出，$BiVO_4$ 基纳米晶在 500~520 nm 有明显的发光峰，说明在此处光生电子空穴较易复合。不同掺杂离子的纳米晶样品的 PL 峰位有所偏移，推测量子尺寸效应导致导带中形成不同的分立能级，不同的能级有电子跃迁到表面缺陷能级，形成复合发光，导致 PL 峰位有所偏移。Eu 或 Nd 掺杂 $BiVO_4$ 纳米晶的 PL 峰强度大幅度降低，这是因为 Eu 或 Nd 掺杂有效地抑制了光生空穴电子对的复合，有利于改善光催化反应效率。Eu:$BiVO_4$ 纳米晶的发光峰具有最低的强度，表明 Eu:$BiVO_4$ 纳米晶具

有最低的空穴电子复合效率，暗示该纳米晶具有较高的光催化性能；Y:$BiVO_4$ 纳米晶的发光峰强度最高，表明该半导体催化材料的电子空穴复合效率最高。

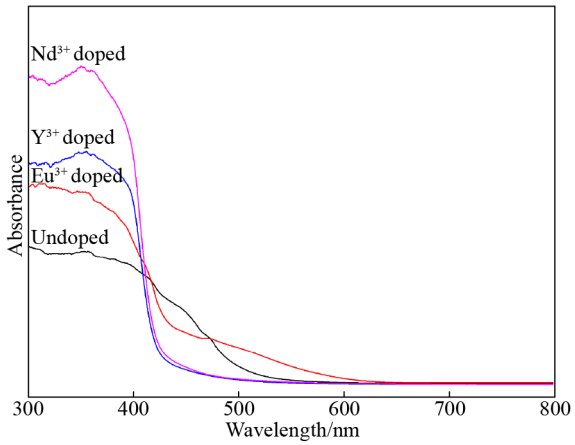


图 6 不同离子掺杂的 $BiVO_4$ 纳米晶的 UV-Vis DRS 光谱

Fig. 6 UV-Vis DRS spectra of doped $BiVO_4$ nanocrystals with different ions

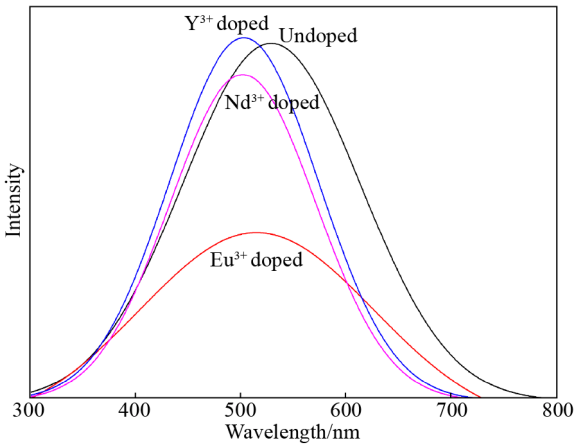


图 7 不同离子掺杂的 $BiVO_4$ 纳米晶的 PL 光谱

Fig. 7 PL spectra of doped $BiVO_4$ nanocrystals with different ions

3 结论

1) 掺杂不同离子后样品尺寸处于纳米尺度，所得纳米晶呈现出清晰的轮廓及规则的形貌，表明得到的纳米晶具有较好的的结晶性能，且表现出一定程度的晶格畸变。

2) 通过掺杂不同离子可以调控半导体纳米晶的禁带宽度。

3) Eu:$BiVO_4$ 纳米晶具有最低的的电子空穴复合效率，且具有较高的光催化活性，Y:$BiVO_4$ 纳米晶的电子空穴复合效率最高。

参考文献:

[1] TAN H L, AMAL R, NG Y H. Alternative strategies in improving the photocatalytic and photoelectrochemical activities of visible light-driven $BiVO_4$: A review[J]. J Mater Chem A, 2017, 5(32): 16498–16521.

[2] TOLOD K R, HERNANDEZ S, RUSSO N. Recent advances in the $BiVO_4$ photocatalyst for sun-driven water oxidation: Top-performing photoanodes and scale-up challenges[J]. Catalysts, 2017, 7(1): 13. doi: 10.3390/catal7010013

[3] JEONG S Y, SONG J, LEE S. Photoelectrochemical device designs toward practical solar water splitting: A review on the recent progress of $BiVO_4$ and $BiFeO_3$ photoanodes[J]. Appl Sci-Basel, 2018, 8(8): 1388. doi: 10.3390/app8081388.

[4] MALATHI A, MADHAVAN J, ASHOKKUMAR M, et al. A review on $BiVO_4$ photocatalyst: Activity enhancement methods for solar photocatalytic applications[J]. Appl Catal A-General, 2018, 555: 47–74.

[5] SAMSUDIN M F R, SUFIAN S, HAMEED B H. Epigrammatic progress and perspective on the photocatalytic properties of $BiVO_4$-based photocatalyst in photocatalytic water treatment technology: A review[J]. J Molecul Liquids, 2018, 268: 438–459.

[6] OBREGÓN S, LEE S W, COLÓN G. Exalted photocatalytic activity of tetragonal $BiVO_4$ by Er^{3+} doping through a luminescence cooperative mechanism[J]. Dalton Transact, 2014, 43(1): 311–316.

[7] WAN X, NIU F, SU J, et al. Enhanced photoelectrochemical water oxidation of bismuth vanadate *via* a combined strategy of W doping and surface RGO modification[J]. Phys Chem Chem Phys, 2016, 18(46): 31803–31810.

[8] LI F, ZHANG L, CHEN X, et al. Synergistically enhanced photocatalytic reduction of CO_2 on N-Fe codoped $BiVO_4$ under visible light irradiation[J]. Phys Chem Chem Phys, 2017, 19(32): 21862–21868.

[9] ZHAO X, CHEN Z. Enhanced photoelectrochemical water splitting performance using morphology-controlled $BiVO_4$ with W doping [J]. Beilstein J Nanotechnol, 2017, 8: 2640–2647.

[10] KIM M W, KIM K, OHM T Y, et al. Mo-doped $BiVO_4$ nanotextured pillars as efficient photoanodes for solar water splitting[J]. J Alloy Compd, 2017, 726: 1138–1146.

[11] REGMI C, KSHETRI Y K, KIM T H, et al. Visible-light-induced Fe-doped $BiVO_4$ photocatalyst for contaminated water treatment[J]. Molecul Catal, 2017, 432: 220–231.

[12] REGMI C, KIM T H, RAY S K, et al. Cobalt-doped $BiVO_4$ (Co-$BiVO_4$) as a visible-light-driven photocatalyst for the degradation of malachite green and inactivation of harmful microorganisms in wastewater[J]. Res Chem Intermed, 2017, 43(9): 5203–5216.

[13] REGMI C, KSHETRI Y K, PANDEY R P, et al. Understanding the multifunctionality in Cu-doped $BiVO_4$ semiconductor photocatalyst[J]. J Environ Sci, 2019, 75: 84–97.

[14] SARKER H P, RAO P M, HUDA M N. Niobium doping in $BiVO_4$: Interplay between effective mass, stability, and pressure[J]. Chem Phys Chem, 2019, 20(5): 773–784.

[15] ZHANG Y Y, GUO Y P, DUAN H N, et al. Facile synthesis of V^{4+} self-doped, [010] oriented $BiVO_4$ nanorods with highly efficient visible light-induced photocatalytic activity[J]. Phys Chem Chem Phys, 2014, 16(44): 24519–24526.

[16] ZHOU M, BAO J, XU Y, et al. Photoelectrodes based upon Mo: $BiVO_4$ inverse opals for photoelectrochemical water splitting[J]. ACS Nano, 2014, 8(7): 7088–7098.

[17] RETTIE A J E, LEE H C, MARSHALL L G, et al. Combined charge carrier transport and photoelectrochemical characterization of $BiVO_4$ single crystals: Intrinsic behavior of a complex metal oxide[J]. J Am Chem Soc, 2013, 135(30): 11389–11396.

[18] YIN C, ZHU S, CHEN Z, et al. One step fabrication of C-doped $BiVO_4$ with hierarchical structures for a high-performance photocatalyst under visible light irradiation[J]. J Mater Chem A, 2013, 1(29): 8367–8378.

[19] XIE R S, LI Y L, HUANG H Y, et al. Structures, microstructures, physical and chemical properties of different rice grains[J]. Phase Transit, 2019, 92(2): 184–194.