

BiVO_4/GO 纳米复合材料制备 及其光催化性能研究

王 丽^{1,2,3}, 师兆忠², 崔伟娜^{3,4}, 周 华^{3,4}, 占桂荣^{1,2}, 刘 进^{3,4}

(1. 开封大学材料与化学工程学院, 河南 开封 475004; 2. 河南省先进材料与绿色过程工程技术研究中心, 河南 开封 475004; 3. 河南省先进碳化硅材料重点实验室, 河南 开封 475004; 4. 开封大学功能材料研究中心, 河南 开封 475004)

摘 要: 钒酸铋(BiVO_4)因其便宜易得、制备条件温和简单、窄带隙($\sim 2.4 \text{ eV}$)、突出的光响应能力和优异的稳定性而在光催化领域受到广泛关注。以硝酸铋和偏钒酸铵为原料, 采用水热法成功制备了鱼骨状钒酸铋/石墨烯(BiVO_4/GO)复合光催化材料, 通过 X 射线粉末衍射、扫描电镜、透射电镜对复合光催化材料结构和形貌进行表征, 并考察其模拟太阳光下对阿昔洛韦(AC)的降解活性。扫描电镜和透射电镜照片显示, 钒酸铋(BiVO_4)为独特的鱼骨状结构, GO 片层穿插其间, 将 BiVO_4 纳米结构很好地连接起来。GO 的加入改变了 BiVO_4 原有的纯单斜白钨矿结构。 $\text{BiVO}_4/\text{GO}(\text{BG}-3)$ 对 AC 的降解效率高达 97.23%, 循环使用 5 次后降解效率还可以达到 87.15%, 说明该催化剂具有良好的循环使用活性。采用 Langmuir-Hinshelwood (L-H) 一级动力学模型方程拟合催化降解过程, 相关系数 R^2 均大于 0.99, 说明 L-H 一级动力学模型方程非常适合于拟合该催化动力学过程。

关键词: BiVO_4 ; GO; 纳米复合材料; 光催化; 阿昔洛韦

中图分类号: TB33, TQ426

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2024)02-0051-07

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2024.02.008

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



与作者互动
听语音 聊科研

Preparation of BiVO_4/GO composites and their photocatalytic performance

Wang Li^{1,2,3}, Shi Zhaozhong², Cui Weina^{3,4}, Zhou Hua^{3,4}, Zhan Guirong^{1,2}, Liu Jin^{3,4}

(1. School of Material and Chemical Engineering, Kaifeng University, Kaifeng 475004, Henan China; 2. Henan Engineering Research Center of Advanced Materials and Green Process, Kaifeng 475004, Henan, China; 3. Henan Key Laboratory for Advanced Silicon Carbide Materials, Kaifeng 475004, Henan, China; 4. Research Center of Functional Materials, Kaifeng University, Kaifeng 475004, Henan, China)

Abstract: Bismuth vanadate (BiVO_4) has attracted considerable attention in photocatalysis due to its cheap and easy availability, mild and simple preparation conditions, narrow bandgap ($\sim 2.4 \text{ eV}$), outstanding photoresponse ability, and excellent stability. A fishbone like bismuth vanadate/graphene (BiVO_4/GO) composite photocatalytic material was successfully prepared using bismuth nitrate and ammonium metavanadate as raw materials by hydrothermal method. The structure and morphology of the

收稿日期: 2023-11-20

基金项目: 河南省科技攻关项目(212102310507); 河南省高等学校重点科研项目(22B150009, 24B430013); 河南省面上基金项目(222300420500); 开封市科技攻关项目(2203057)。

作者简介: 王丽, 1981 年出生, 女, 河南开封人, 博士, 副教授, 主要从事纳米功能材料开发与应用等研究, E-mail: wanglikfu@126.com。

composite photocatalytic material were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM), and its degradation activity for acyclovir under simulated sunlight was investigated. SEM and TEM show that BiVO_4 has a unique fishbone like structure, with GO layers interspersed between them, effectively connecting the BiVO_4 nanostructures. The addition of GO has changed the original pure monoclinic scheelite structure of BiVO_4 . The degradation efficiency of BiVO_4/GO (BG-3) for acyclovir (AC) is as high as 97.23%, and the degradation efficiency can still reach 87.15% after 5 cycles, indicating that the catalyst has good cycling activity. The Langmuir-Hinshelwood (L-H) first-order kinetic model equation was used to fit the catalytic degradation process, and the correlation coefficients R^2 were all higher than 0.97, indicating that the L-H first-order kinetic model equation is very suitable for fitting the catalytic degradation process.

Key words: BiVO_4 , GO, nanocomposite materials, photocatalysis, acyclovir

0 引言

随着工业和经济的快速发展,以及包括化工在内的一些行业没有实现良性的可持续发展,能源和环境问题已成为全球发展必须面对和解决的问题,其中水体污染尤为严重,严重危害人类的健康,也引起了广大科学工作者的广泛关注^[1-3]。目前,科学家们致力于寻求高效且彻底的方式来净化污水,以实现水体循环利用,其中基于半导体的光催化氧化工艺因为具有无选择的强氧化能力,反应条件温和,直接利用太阳光和能使有机物完全矿化的巨大优势而被认为是水污染处理最经济、环保和最有应用前景的方法之一^[4]。一般来说,半导体光催化反应由半导体吸收光能,产生电子和空穴对,然后电子和空穴对迁移到半导体表面与吸附物发生反应,同时使半导体再生。

作为环境用途的光催化剂,锐钛矿型 TiO_2 是研究最多的,因为它能够将 O_2 还原成 $\cdot\text{O}_2^-$,从而将各种有机污染物氧化成 CO_2 ^[5]。然而,传统 TiO_2 光催化剂的应用受到其对疏水性污染物的弱吸附能力以及太阳辐射下大量可见光的低效利用的限制^[6-7]。因此,有必要探索能够在可见光下有效降解有机污染物的新型光催化剂。近年来, BiVO_4 因其窄带隙($\sim 2.4 \text{ eV}$)、突出的光响应能力和优异的稳定性而在光催化领域得到了广泛的研究^[8-9]。遗憾的是,由于 BiVO_4 固有的不良电荷动力学(如电荷分离、传输和转移)导致光生载流子复合几率高和表面吸附性能较弱,单一 BiVO_4 的光催化性能仍然不能令人满意^[10-11]。采用对 BiVO_4 进行复合改性,构筑异质结来抑制光生 e^-/h^+ 对的复合和提高电子界面传输,

是提高其光催化性能的有效方式之一^[12]。

氧化石墨烯(GO)具有优异的导电性、载流子高迁移率、比表面大、热稳定好等特点,被视为理想的电子转移媒介^[13-14]。同时,GO 石墨片层上可以形成 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{OH}$ 等极性基团,有利于其与无机半导体材料的复合^[15]。A.I. Moral-Rodriguez 等^[16]采用复分解和复分解辅助的熔盐法制备了新型 GO/BiVO_4 光催化剂,并在低功率 LED 蓝光下实现 300 min 罗丹明 B 100% 的降解,其中氧化石墨烯作为电子接收器,在捕获和转移电子中起着至关重要的作用。

阿昔洛韦(AC)是人工合成的广谱抗病毒药物,可以广泛应用于单纯疱疹病毒所致的各种感染。AC 的生物利用率很低,口服吸收只有 15%~30%,其余随尿液排出。AC 可通过多种途径进入水体并对水生生态系统带来威胁,同时影响人类身体健康。利用生物降解等常规方法很难将其从环境中彻底除去。

鉴于以上,笔者通过控制反应条件在不使用任何模板剂的条件下采用水热法制备具有独特鱼骨状形貌的 BiVO_4/GO 复合光催化材料。将其应用于水体中难降解有机污染物的去除研究,探讨其模拟太阳光下对 AC 的降解活性。

1 试验部分

1.1 试剂与原料

GO 购自中科炭美[®]石墨烯,采用改性 Hummers 法制备;五水硝酸铋($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、偏钒酸铵(NH_4VO_3)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$),分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司;超纯水由实验室自制。

1.2 BiVO₄、BiVO₄/GO 复合光催化材料的制备

称取 0.84 mmol Bi(NO₃)₃·5H₂O, 加入盛有 210 mL 超纯水的烧杯中, 超声分散 30 min, 剧烈搅拌 20 min, 得到乳白色悬浊液 A; 向 A 中加入 1.68 mmol NH₄VO₃, 继续剧烈搅拌 30 min, 得橙黄色悬浊液 B; 将悬浊液 B 转移入带聚四氟乙烯内衬的 100 mL 水热釜中, 保证填充率为 70%, 150 °C 反应 10 h, 得到橙黄色沉淀, 分别用超纯水和无水乙醇洗涤, 干燥, 收集记为 BiVO₄。

在悬浊液 A 中加入适量 GO, 后面试验步骤和条件同 BiVO₄ 的制备, 150 °C 水热反应 10 h 后得到黄绿色沉淀, 分别用超纯水和无水乙醇洗涤, 干燥, 得到 BiVO₄/GO 复合光催化材料。加入不同的石墨烯量, 分别占复合材料理论生成量的 1%, 3%, 5%, 7%, 产物依次记为 BG-1, BG-3, BG-5, BG-7。

1.3 样品表征

采用 X 射线衍射仪 (Bruker D8 ADVANCE) 表征催化剂的晶体结构, 测试条件: Cu 靶 K α 射线 ($\lambda=0.154$ nm), 管压 40 kV, 管流 40 mA, 步长 0.01°, 扫描速度 10°/min, 扫描范围: 10°~80°。采用高分辨透射电镜 (TEM, JEM-2 100) 和场发射扫描电镜 (FE-SEM, Zeiss Sigma 500) 观察样品表面形貌。

1.4 光催化性能表征

采用 300 W 的氙灯模拟太阳光光源, 考察所制备材料降解水溶液中 AC 的活性。光催化反应在光化学反应仪 (OCSR-VT 型, 开封市宏兴科教仪器厂) 中进行。具体测试过程如下: 称取 0.1 g 样品分散于 100 mL 的 15 mg/L 的 AC 溶液中, 避光条件下搅拌 30~60 min, 使其达到吸附-脱附平衡。打开光源, 开始光反应。反应过程中定时取样, 高速离心, 使催化剂与反应液分离, 取上清液, 并用 0.45 μ m 滤膜进行过滤, 用安捷伦超高效液相色谱 (Agilent 1290 Infinity II) 检测 AC 的含量, 计算 AC 降解率。

色谱条件如下: 检测波长: 252 nm; 色谱柱: 反相 Zorbax Eclipse Plus C₁₈ 柱 (2.1 mm $\times$ 50 mm, 1.8 μ m); 流动相: 水-甲醇 (90:10); 流速: 1.0 mL/min; 柱温: 25 °C。

2 结果与讨论

2.1 BiVO₄/GO 复合材料 XRD 表征

图 1 是样品的 XRD 图谱, 揭示了 BiVO₄、BiVO₄/GO 样品的物相结构。由图 1 可以看出, 采用本试验方法制备的纯 BiVO₄ 为单斜白钨矿结构

BiVO₄ (s-m)(标准卡号 PDF#14-0688, 空间群: I2/a, a=5.159, b=11.701, c=5.092, $\beta=90.38^\circ$), 其特征衍射峰分别为 2θ 位于 15.1°、18.6°、18.9°、28.9°、30.6°、34.6°、35.3°、46.8°、47.4° 和 53.4° 的位置, 而尖锐的衍射峰表明制备的 BiVO₄ 具有较高的结晶度。在原位复合了 GO 后, BiVO₄/GO 系列样品中 BiVO₄ 的衍射峰除了单斜晶系的 BiVO₄ (s-m) 的特征峰之外, 还观察到四方锆石 BiVO₄ (z-t)(标准卡号 PDF#14-0133, 空间群: I2/a, a=7.3, b=7.3, c=6.457, $\beta=90^\circ$) 的特征峰, 分别出现在 2θ 位于 18.4°、24.4°、32.7°、34.8° 和 48.5° 的位置, 说明 BiVO₄/GO 系列样品中 BiVO₄ 为单斜晶系 BiVO₄ (s-m) 和四方锆石 BiVO₄ (z-t) 共存的结构^[7]。

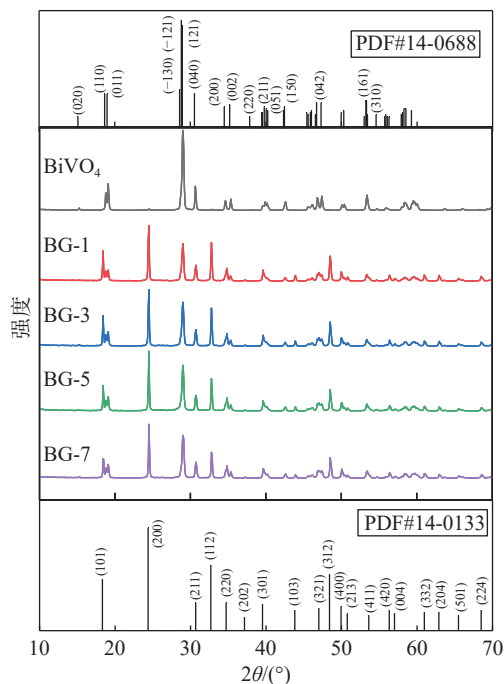


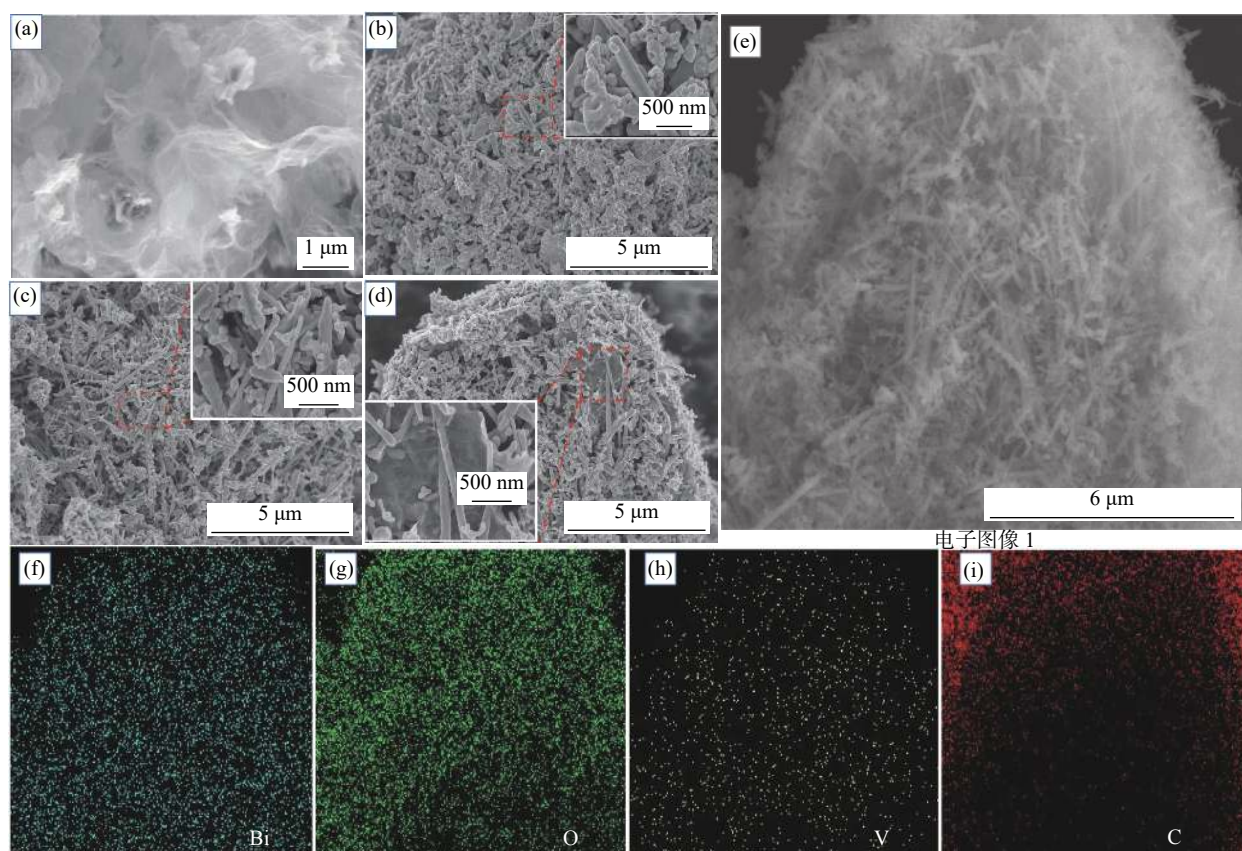
图 1 BiVO₄ 和 BiVO₄/GO 复合材料的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of BiVO₄ and BiVO₄/GO composites

2.2 BiVO₄/GO 复合材料形貌表征

图 2(a) 为 GO 的 SEM 形貌, 从图 2 可以看出, GO 呈片状结构, 片层很薄, 表面光滑, 片层厚度在几纳米到几十纳米。由于片层很薄, 大部分片层存在褶皱结构, 该结构可降低表面能而使其稳定存在^[15]。图 2(b) 为所制备 BiVO₄ 的 SEM 形貌, 纯的 BiVO₄ 为纳米颗粒、纳米棒和纳米片的混合结构, 其中纳米颗粒占绝对多量, 纳米棒和纳米片是由 BiVO₄ 纳米颗粒自组装而成, 其可能形成机理如图 3(a) 所示。其中纳米颗粒的粒径约为 50~

200 nm, 纳米棒的长度为 200 nm ~ 3 μm , 直径与纳米颗粒的粒径相当, 这进一步佐证了纳米颗粒自组装形成纳米棒的生长机理, 也与文献中报道过的碳纳米管颗粒-线-管的生长机理类似^[18]。图 2(c) 和图 2(d) 及内插图均为 BiVO_4/GO 复合材料不同放大倍数的 SEM 形貌。从图 2(c) 和 2(d) 中可以看出 BiVO_4/GO 复合材料中 BiVO_4 的一维棒状结构明显增多, 未见二维的片状结构, 而纳米颗粒也明显减少, 部分颗粒在纳米棒上自组装形成独特的鱼骨状结构。GO 片层穿插在 BiVO_4 纳米棒和纳米鱼骨之

间, 将 BiVO_4 纳米结构很好的连接起来, 图 2(d) 内插放大图片可以更清晰地看到 GO 片层与 BiVO_4 的复合情况。这说明通过原位复合成功得到 BiVO_4/GO 复合材料, 且在原位复合过程中 GO 起到一定的模板剂作用, 使 BiVO_4 纳米颗粒优先沿一维方向自组装, 在一维纳米棒的缺陷位上进一步一维组装, 最终形成鱼骨状结构, 其可能的生长机理如图 3(b) 所示。图 2(e) ~ (i) 的 EDS 分析说明样品中的 Bi、O、V、C 元素分布均匀, 从侧面佐证了 BiVO_4 与 GO 的完美复合。



(a) GO; (b) BiVO_4 ; (c) 和 (d) BG-1; (e) ~ (i) BG-1 的 EDS 元素分布

图 2 BiVO_4/GO 复合材料扫描电镜表征

Fig. 2 SEM images of (a) GO, (b) BiVO_4 , (c) and (d) BiVO_4/GO composite BG-1; (e)-(i) elemental mapping of BG-1

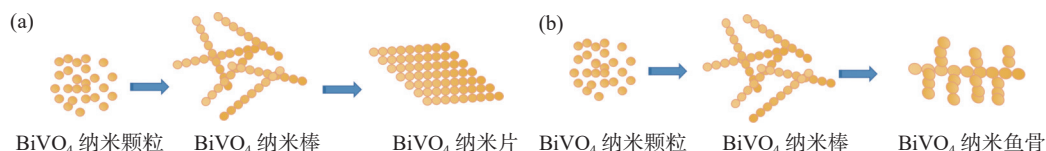


图 3 (a) 纳米棒状 BiVO_4 、纳米片状 BiVO_4 和 (b) 鱼骨状 BiVO_4 的可能生长机理示意

Fig. 3 Schematic illustration of possible growth mechanisms of samples: (a) BiVO_4 nanorod, BiVO_4 nanosheet and (b) fish-bone-like BiVO_4

采用 TEM 进一步对鱼骨状的 BiVO_4 进行表征, 如图 4 所示。从图 4(a) 中可以看出 BiVO_4 在与

GO 原位复合的过程中形成了规则鱼骨状结构。图 4(b) 中的晶格条纹间距为 $\sim 0.46 \text{ nm}$, 代表单斜白

钨矿 BiVO₄ (标准卡号 PDF#14-0688) 的 (011) 晶面^[19]。更有趣的是,在透射电镜检测过程中,高能电子束打到 BiVO₄ 样品表面,短时间内就使得原本光滑平整的表面破坏重整,长出一层 1~2 nm 的小颗粒,如图 4(b)、(c)所示。

2.3 催化性能表征

为了研究 BiVO₄/GO 的催化性能,采用 AC 水溶液作为底物,考察样品在模拟太阳光条件下对 AC 的降解效果,结果如图 5(a)所示(图中 C_0 表示 AC 的初始浓度, C_t 表示光照 t 分钟后溶液中 AC 的浓度)。由图 5(a)可以看出,当不加催化剂时,AC 在光照条件下没有发现明显的降解,说明在试验条件下 AC 自身的光解可以忽略不计。纯的 BiVO₄ 作为催化剂,光照 120 min, AC 的降解率低于 50% (约为 46.2%)。而同样光照 120 min 后, BiVO₄ / GO 复合材料(BG-3)对 AC 的光催化降解率却高

达 97.23%。光催化降解性能的提高有可能是因为 GO 作为电子的有效捕获表面,可以及时将光激发产生的电子从 BiVO₄ 表面导走,从而大大提高了光生电子-空穴对的分离效率^[20]。另一方面,从图 5(a)中也可以看出,光反应 120 min 后, BG-1、BG-3、BG-5、BG-7 对 AC 的降解率分别为 76.7%、97.23%、85.14% 和 69.32%,这说明 GO 的复合量对 BiVO₄ / GO 的光催化活性也有明显的影响。原因在于 GO 的引入还对 BiVO₄ 的晶型产生了影响,使纯的单斜白钨矿结构 BiVO₄(s-m) 变成了 BiVO₄(s-m) 和 BiVO₄ (z-t) 共存的结构,而据文献报道,单斜白钨矿结构的 BiVO₄(s-m) 具有最好的光催化性能^[17]。同时,GO 复合量的增多也会影响 BiVO₄ 对光的吸收。综合多方面的作用,GO 的复合量有一个最优值,在本研究范围内,GO 的最佳复合量为 3%。

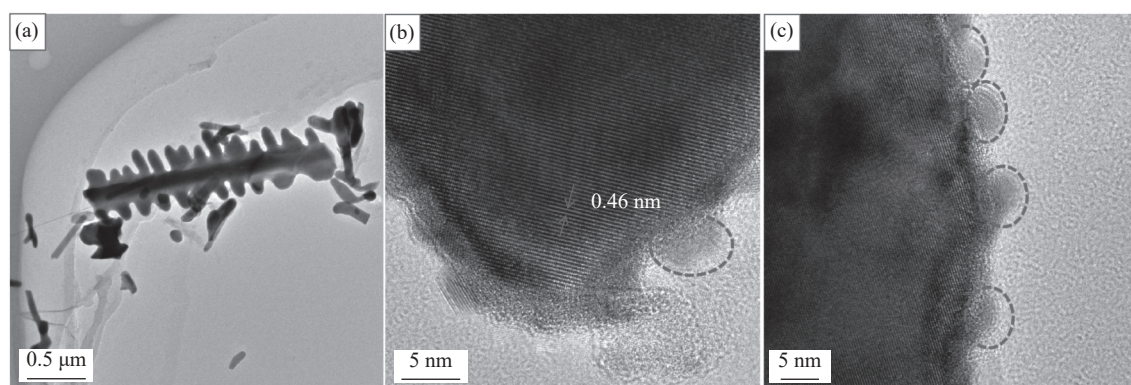


图 4 鱼骨状 BiVO₄ 的 TEM 照片
Fig. 4 TEM images of fishbone-like BiVO₄

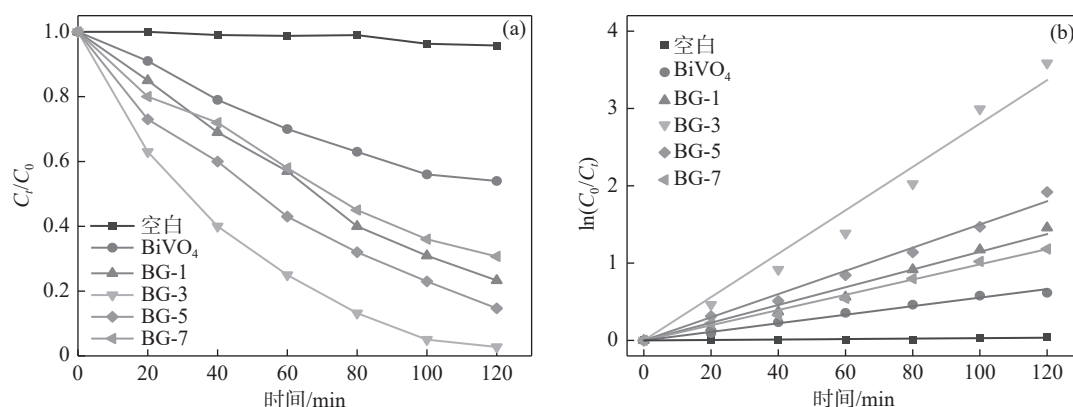


图 5 (a) 样品光催化降解 AC 性能; (b) Langmuir-Hinshelwood 一级动力学模型拟合样品光催化降解 AC 过程
Fig. 5 (a) Photocatalytic degradation of acyclovir; (b) the first-order kinetic fitting

通过将 AC 的光催化降解数据进行拟合,显示出以下关系: $\ln(C_0/C) = kt$ (k 是动力学速率常数)(图 5(b)),说明各催化剂对 AC 的光催化降解符合

Langmuir-Hinshelwood 一级动力学,且 R^2 均在 99% 以上。BiVO₄、BG-1、BG-3、BG-5、BG-7 动力学速率常数分别为 0.004 45、0.011 46、0.028 04、

0.014 99 min⁻¹ 和 0.009 84 min⁻¹(表 1), 所有 BiVO₄ / GO 符合光催化材料的动力学速率常数均大于 BiVO₄, 具体而言, 降解效率最好的 BG-3 的动力学速率常数为 BiVO₄ 的 6.3 倍。

表 1 不同催化剂降解 AC 的准一级动力学参数
Table 1 Parameters for degradation of acyclovir over different catalysts

光催化剂	降解率/%	k/min ⁻¹	R ²
BiVO ₄	46.2	0.004 45	0.995 37
BG-1	76.7	0.011 46	0.991 48
BG-3	97.23	0.028 04	0.990 58
BG-5	85.14	0.014 99	0.995 74
BG-7	69.32	0.009 84	0.997 17

对比已报道的相关 GO 增强 BiVO₄ 的研究, 如表 2 所示, 在相似光源条件下^[21], 本研究所制备的鱼骨状 BiVO₄/GO 复合光催化材料具有较明显的优势。而在纯色 LED 光源下^[22], 由于光源功率和单色光的原因, 要达到与文中相似的降解率, 则需更长的时间。

表 2 催化性能比较
Table 2 Comparison of catalytic performance

催化剂	光源/W	降解底物	降解率/%	时间/min	参考文献
BiVO ₄ /GO	300 (氙灯)	AC	97.23	120	本文
BiVO ₄ /GO/ g-C ₃ N ₄	500 (氙灯)	罗丹明	85	120	[21]
GO/BiVO ₄	19 (蓝色LED)	MB	100	480	[22]

催化性能的持久稳定也是评价催化材料的一项重要指标, 所制备的 BiVO₄ /GO 样品具有很好的稳定性(图 6), 经过 5 个循环(120 min)的长时间光照后, 样品的催化活性只有微量下降(仍能达到 87.15% 的降解率), 主要由在循环试验时催化剂样品在离心收集过程中的样品损失所引起。

利用公式 (1) 和 (2) 计算了 BiVO₄ 的导带电位 (E_{CB}) 和价带电位 (E_{VB})。

$$E_{CB} = X - E_e - 0.5E_g \quad (1)$$

$$E_{VB} = E_{CB} + E_g \quad (2)$$

其中 X 为半导体的电负性 (BiVO₄ 为 6.03 eV), E_e 为氢的自由电子能量 (4.5 eV vs. NHE), E_g 为半导体带隙 (BiVO₄ 为 2.4 eV)。计算得到 BiVO₄ 样品的 E_{CB} 和 E_{VB} 分别为 +0.34 eV 和 +2.74 eV。

图 7 给出了 BiVO₄/GO 复合光催化材料模拟太阳光下降解 AC 的可能机理。开始时 BiVO₄ 价带

上的电子 (e^-) 通过吸收比其带隙 E_g 能量更高或相等的光子而被激发并跃迁到导带, 从而在价带上产生相同数量的空穴 (h^+)。BiVO₄ 导带上的 e^- 因为其正电位较低 (+0.34 eV), 可与吸附的 O₂ 分子反应生成强氧化性的 $\cdot OH$ ($\cdot OH/H_2O_2$, +0.68 eV vs. NHE^[23])。而 GO 作为电子接收器, 在捕获和转移电子中起着至关重要的作用^[20]。故在 BiVO₄/GO 光催化剂中, BiVO₄ 导带上的 e^- 可被 GO 表面快速提取并转移, 有效避免了电子-空穴对的复合, 并加快与溶解 O₂ 的反应, 生成 $\cdot OH$ 自由基, 从而提高光催化效率。另一方面, h^+ 电位足以与 H₂O 和 OH⁻ 相互作用, 产生 $\cdot OH$ 自由基, 而用来降解 AC。

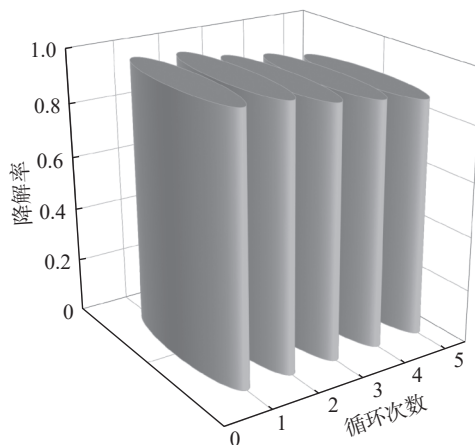


图 6 样品 BG-3 循环使用稳定性
Fig. 6 Reusability of BG-3

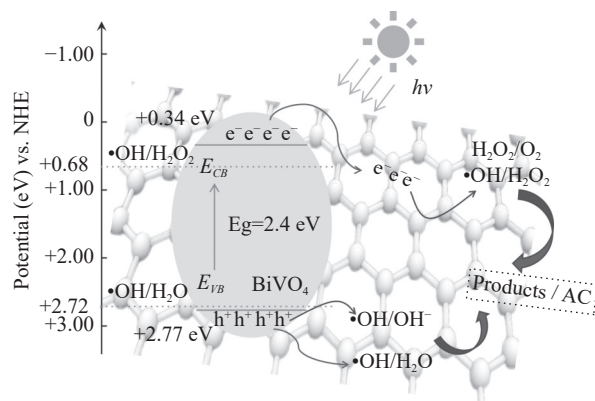


图 7 GO 增强 BiVO₄ 光催化性能机制和 BiVO₄/GO 光催化降解 AC 的可能机理

Fig. 7 Mechanism of GO enhanced photocatalytic performance of BiVO₄ and the possible reaction mechanism of photocatalytic procedure

3 结论

1) 采用水热法成功制备了 BiVO₄ 和系列 BiVO₄/GO 复合光催化材料。与纯的 BiVO₄ 相比, GO 片

层的引入使 BiVO₄/GO 复合材料中 BiVO₄ 的形貌发生了明显变化, 在原位复合的过程中形成了鱼骨状的结构, 且晶型也从纯的单斜白钨矿 BiVO₄(s-m) 结构变为 BiVO₄(s-m) 和 BiVO₄(z-t) 共存的结构。

2) BiVO₄/GO 复合材料在模拟太阳光下有很好的催化降解 AC 活性, BG-3 对 AC 的降解效率高达 97.23%, 循环使用 5 次后, 降解率仍达到 87.15%, 说明该复合光催化材料有良好的稳定性。

参考文献

- [1] Jing L, Zhou W, Tian G, *et al.* Surface tuning for oxide-based nanomaterials as efficient photocatalysts[J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42(24): 9509–9549.
- [2] Kubacka A, Fernandez-Garcia M, Colon G. Advanced nanoarchitectures for solar photocatalytic applications[J]. Chemical Reviews, 2012, 112(3): 1555–1614.
- [3] Huang Xubo, Chen Min, Wang Yaru, *et al.* Amorphous NiSn and FeOOH as bifunctional co-catalysts for oxygen reduction and phenol (water) oxidation over BiVO₄ under visible light[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 421(5): 126650.
- [4] Prabakaran E, Sambaza S, Pillay K. TiO₂-based nanocomposites for photodegradation of organic dyes[M]. In: Naushad M, Rajendran S, Lichtfouse E. (eds) Green Methods for Wastewater Treatment. Environmental Chemistry for a Sustainable World. Springer, Cham. 2020, 35: 151–184.
- [5] Kaliyaperumal A, Jaffar A. Au nanoparticles decorated sulfonated graphene-TiO₂ nanocomposite for sunlight driven photocatalytic degradation of recalcitrant compound[J]. Solar Energy, 2020, 211(3): 1194–1205.
- [6] Wang Y L, Zhou M, He Y X. *et al.* In situ loading CuO quantum dots on TiO₂ nanosheets as cocatalyst for improved photocatalytic water splitting[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 813: 152184–152190.
- [7] Komaraiah D, Radha E, Kalarikkal N, *et al.* Structural, optical and photoluminescence studies of sol-gel synthesized pure and iron doped TiO₂ photocatalysts[J]. Ceram. Int. 2019, 45(18): 25060–25068.
- [8] Yang R, Zhu Z, Hu C, *et al.* One-step preparation (3D/2D/2D) BiVO₄/FeVO₄@rGO heterojunction composite photocatalyst for the removal of tetracycline and hexavalent chromium ions in water[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 390: 124522.
- [9] Gu J, Ban C, Meng J, *et al.* Construction of dual Z-scheme UNiMOF/BiVO₄/S-C₃N₄ photocatalyst for visible-light photocatalytic tetracycline degradation and Cr(VI) reduction[J]. Applied Surface Science, 2023, 611: 155575–155590.
- [10] Srinivasan N, Anbuechhiyan M, Harish S, *et al.* Efficient catalytic activity of BiVO₄ nanostructures by crystal facet regulation for environmental remediation[J]. Chemosphere, 2022, 289: 133097.1–14.
- [11] Tan Huiling, Rose Amal, Yun Hau Ng. Alternative strategies in improving the photocatalytic and photoelectrochemical activities of visible light-driven BiVO₄: a review[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(32): 16498–16521.
- [12] Peng X, Liu C, Zhao Z, *et al.* Construction of a Z-scheme g-C₃N₄/NBGO/BiVO₄ heterostructure with visible-light driven photocatalytic degradation of tetracycline: efficiency, reaction pathway and mechanism[J]. Catalysis Science & Technology, 2022, 12(4): 1339–1358.
- [13] Si Y, Chen Y, Fu Y, *et al.* Hierarchical self-assembly of graphene-bridged on AgIO₃/BiVO₄: An efficient heterogeneous photocatalyst with enhanced photodegradation of organic pollutant under visible light[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 831: 1–10.
- [14] Liu D, Jiang Z, Zhu C, *et al.* Graphene-analogue BN-modified microspherical BiOI photocatalysts driven by visible light[J]. Dalton Transactions, 2016, 45: 2505–2516.
- [15] Nie G, Lu X, Lei J, *et al.* Facile and controlled synthesis of bismuth sulfide nanorods-reduced graphene oxide composites with enhanced supercapacitor performance[J]. Electrochimica Acta, 2015, 154: 24–30.
- [16] Moral-Rodriguez A I, Quintana M, Leyva-Ramos R, *et al.* Novel and green synthesis of BiVO₄ and GO/BiVO₄ photocatalysts for efficient dyes degradation under blue LED illumination[J]. Ceramics International, 2022, 48(1): 1264–1276.
- [17] Zhao Y, Li R, Mu L, *et al.* The significance of crystal morphology controlling in semiconductor-based photocatalysis: A case study on BiVO₄ photocatalyst[J]. Crystal Growth & Design, 2017, 17(6): 2923–2928.
- [18] Du Guixiang, Zhu Zhenping, Zhao Jianghong, *et al.* Particle-wire-tube mechanism for carbon nanotube evolution[J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128: 15405–15414.
- [19] Yang C, Qin C, Zhong J, *et al.* Photocatalytic enhancement mechanism insight for BiVO₄ induced by plasma treatment under different atmospheres[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 890: 161883.
- [20] Min Y L, He G Q, Xu Q J, *et al.* Self-assembled encapsulation of graphene oxide/Ag@AgCl as a Z-scheme photocatalytic system for pollutant removal[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2: 1294–1301.
- [21] Xu Shichao, Zhu Tianzhe, Qiao Yang, *et al.* Fabrication of Z-scheme BiVO₄/GO/g-C₃N₄ photocatalyst with efficient visible-light photocatalytic performance[J]. Journal of Inorganic Materials, 2020, 35(7): 839–846.
- [22] Moral Rodriguez A I, Quintana M, Leyva Ramos R, *et al.* Novel and green synthesis of BiVO₄ and GO/BiVO₄ photocatalysts for efficient dyes degradation under blue LED illumination[J]. Ceramics International, 2022, 48: 1264–1276.
- [23] Sanoop P K, Anas S, Ananthakumar S, *et al.* Synthesis of yttrium doped nanocrystalline ZnO and its photocatalytic activity in methylene blue degradation[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2016, 9(S2): 1618–1626.