

금속이 도핑된 BiVO₄ 분말의 수열 합성 및 이의 열 변색 특성

우관주 · 손대희* · 진영읍** · 이근대** · 박성수**,[†]

(주)케이에스씨엔티, *(주)씨에프씨 테라메이트, **부경대학교 공업화학과
(2015년 9월 3일 접수, 2015년 10월 2일 심사, 2015년 10월 22일 채택)

Hydrothermal Synthesis of Metal-doped BiVO₄ Powder and its Thermo-chromic Properties

Guan Zhu Wu, Dae Hee Son*, Young Eup Jin**, Gun-Dae Lee**, and Seong Soo Park**,[†]

R&D Center, KS CNT, Yangsan, Kyongsangnam-do 50592, Korea

*R&D Center, CFC Teramate, Busan 48547, Korea

**Department of Industrial Chemistry, Pukyong National University, Busan 48547, Korea
(Received September 3, 2015; Revised October 2, 2015; Accepted October 22, 2015)

초 록

본 연구에서는 열 변색 물질로 알려진 순수한 BiVO₄ 분말과 금속이 도핑된 M-BiVO₄ (M = Mg, Cu) 분말들을 bismuth nitrate (Bi(NO₃)₃)와 ammonium vanadate (NH₄VO₃)의 혼합 수용액으로부터 고압반응기에서 수열 합성법을 통하여 성공적으로 제조하였다. 시료들의 결정구조, 미세구조 및 열 변색 특성들은 FE-SEM, FT-IR, XRD, DSC, UV-Vis-NIR 분광기 및 colorimeter를 이용하여 분석하였다. 시료를 상전이 온도 이상으로 가열시키면, 순수한 BiVO₄ 시료에 비하여 M-BiVO₄ (M = Mg, Cu) 시료의 색상이 상대적으로 선명하게 열 변색하였다.

Abstract

In this study, pure BiVO₄ powder and metal-doped M-BiVO₄ (M = Mg, Cu) powder, well known as thermo-chromic materials, were prepared from a mixed aqueous solution of bismuth nitrate (Bi(NO₃)₃) and ammonium vanadate (NH₄VO₃) in autoclave by hydrothermal method. The crystal structure, microstructure, and thermo-chromic property of samples were analyzed using FE-SEM, FT-IR, XRD, DSC, UV-Vis-NIR spectroscopy and colorimeter. When heating samples above phase transition temperature, the color of M-BiVO₄ (M = Mg, Cu) sample was thermally changed more clearly than that of using only pure BiVO₄ sample.

Keywords: bismuth vanadate, metal dope, hydrothermal, monoclinic, thermo-chromic

1. 서 론

변색에는 태양광 에너지에 의한 광 변색(photochromic), 전기 에너지에 의한 전기 변색(electrochromic), 열 에너지에 의한 열 변색(thermo-chromic) 등으로 구분된다. 열 변색이란 물질이 가열 또는 냉각되었을 때 특정한 온도 영역에서 가역적인 광학적 색상변화를 일으키는 현상이다. 열역학적 측면에서 열 변색 재료를 가역성과 비가역성으로 나눌 수 있고, 가역적인 열 변색 소재로는 금속 산화물, 공액 올리고머, leudo 염료, 액정 등이 있다. 특히 열 변색 금속 산화물로는 이산화바나듐(VO₂), 이산화티타늄(TiO₂), 산화철(Fe₂O₃), 산화니켈(NiO₃) 등이 있고, 이들은 온도 스위치, 정보기록매체, 온도 센서, 레이저 표시 분야 등에 상업적으로 응용되고 있다[1-3].

Bismuth(III) vanadate (BiVO₄)는 우수한 광택성과 온페러이 있는 밝은 황색 계통의 대표적인 무기 안료이다. 최근에는 BiVO₄의 무독성

과 높은 화학적 안정성으로 인하여 Cd 및 Pd와 같은 중금속들을 함유하고 있는 유독성 황색 안료를 대체하여 사용되고 있다. BiVO₄의 색상은 화학적 조성, 결정상태, 입자 크기 및 형태 등의 인자들에 의해 민감하게 영향을 받는다고 보고되고 있다[4-10].

BiVO₄의 결정상은 tetragonal scheelite 결정상, tetragonal zircon 결정상 및 monoclinic scheelite 결정상으로 존재한다고 보고된다[4-10]. BiVO₄의 상전이 특성으로서 monoclinic scheelite 결정상과 tetragonal scheelite 결정상은 약 255 °C로 가열하여 실온으로 냉각하면 가역적인 상전이가 일어나지만[11], 약 400~500 °C로 가열하여 실온으로 냉각하면 tetragonal zircon 결정상이 monoclinic scheelite 결정상으로 변하는 비가역적인 상전이가 일어난다[4]. Monoclinic BiVO₄ 분말은 밝고 선명한 노란색을 띄고, tetragonal BiVO₄ 분말은 어두운 노란색을 띄지만[5], 이 분말을 고온으로 가열할수록 오렌지색, 빨간색, 보라색으로 변하다가 600 °C 이상에서는 검은색으로 변한다고 보고되었다. 또한 순수한 BiVO₄ 분말은 노란색을 띄지만, 소량의 금속들이 첨가된 BiVO₄ 분말은 점차 오렌지색을 띄게 되고, 상전이에 따른 육안상 색상 변화를 선명하게 구분할 수 있다고 보고되고 있다[12]. 이러한 특성이 있는 BiVO₄ 분말은 온도 변화에 따른 색상의 변화를 발현하는 열 변색 재료로의 상업적 응용이 가능하다.

[†] Corresponding Author: Pukyong National University,
Department of Industrial Chemistry, Busan 48547, Korea
Tel: +82-51-629-6450 e-mail: sspark@pknu.ac.kr

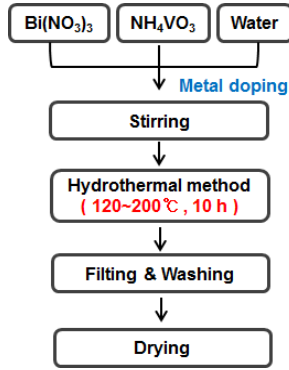


Figure 1. The flowchart of experimental.

BiVO_4 분말은 전통적인 고상 반응법, 공침법, 고온 고압의 수열 합성법, 폴리올법, 유기금속 분해법, 졸-겔법 등으로 제조가 가능하다고 보고되었다[13-15]. 이와 같은 제조법들 중에서 수열 합성법은 간단하게 대량 생산이 가능하고, 수열 합성 온도와 시간, pH의 조절, 계면활성제의 선택에 의해 제조되는 시료의 입자 크기와 모양, 입도 분포 등을 용이하게 조절할 수 있다[16].

따라서 본 연구에서는 기능성 열 변색 소재로 응용이 가능한 순수한 BiVO_4 와 금속이 도핑된 M- BiVO_4 분말을 제조하기 위하여 출발물질인 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 와 NH_4VO_3 로 혼합한 용액 또는 V에 대한 도핑 금속의 몰비가 조절된 MCl_2 의 일정량이 투입된 혼합용액들을 고압반응기에서 여러 온도에서 10 h 동안 수열 합성을 행하여 BiVO_4 및 금속이 도핑된 M- BiVO_4 분말을 제조하였다. Monoclinic 결정상만을 가진 BiVO_4 와 M- BiVO_4 시료들을 얻기 위한 최적의 합성 조건을 비교 검토하였다. 또한 금속의 도핑에 따른 시료의 결정학적 거동, 상전이 온도 및 분광학적 특성의 변화에 대하여 고찰하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 출발 물질

본 실험에서는 BiVO_4 분말을 합성하기 위하여 bismuth(III) nitrate pentahydrate ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Alfa Aesar, 98%)와 ammonium metavanadate (NH_4VO_3 , Daejung, 99%)를 모두 정제 없이 그대로 사용하였다. 또한 금속이 도핑된 BiVO_4 분말을 합성하기 위하여 추가적으로 magnesium chloride anhydrous (MgCl_2 , Junsei, 97%)와 copper(II) chloride (CuCl_2 , Aldrich, 97%)를 모두 정제 없이 그대로 사용하였다.

2.2. 합성

본 실험을 수행하기 위하여 높이 조절이 가능한 받침대 위에 삼구 둥근바닥 플라스크를 설치하였고, 여기에 응축기와 교반기를 부착하였다. BiVO_4 분말을 합성하기 위하여 Figure 1에 주어진 합성 순서에 따라 설치된 삼구 둥근바닥 플라스크에 약 200 mL의 증류수를 먼저 투입하고, 여기에 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.04 mol; 19.4 g)와 NH_4VO_3 (0.04 mol; 4.68 g)을 투입하였다. 이 혼합물을 24 h 동안 200 rpm으로 교반하여 균일한 혼합 용액을 제조하였고, 제조된 혼합 용액은 옅은 노란색으로 변하였다. 도핑 금속의 종류와 함량이 상이한 M- BiVO_4 (M = Mg, Cu) 분말들을 합성하기 위하여 상기와 동일한 조건에서 **바나듐**에 대한 도핑 금속의 몰비를 0, 9, 11.5 및 14 mol%로 되도록 MCl_2 의 일정량을 투입하였다. 제조된 혼합 용액들을 250 mL 용량의 고압반응기에 투입하고, 약 120~200 °C에서 약 10 h 동안 반응하였

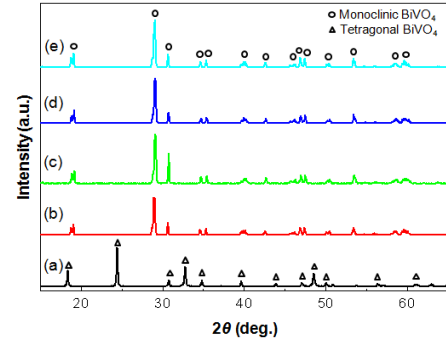


Figure 2. XRD patterns of BiVO_4 samples prepared at various temperature for 10 h by hydrothermal method; (a) no, (b) 120 °C, (c) 150 °C, (d) 180 °C, and (e) 200 °C.

다. 최종 반응물로부터 용매를 제거하고 증류수와 에탄올로 세 번 세척한 후, 약 80 °C에서 약 24 h 동안 건조하여 약간 오렌지색을 띠는 노란색 분말을 수득하였다.

2.3. 측정

시료의 화학구조 및 결정학적 특성은 FT-IR spectrometer (GX, Perkin Elmer, USA)와 X-ray diffractometry (XRD; X'pert MPD system, Philips, England)를 이용하여 각각 측정하였다. 시료의 미세구조 및 분광학적 특성은 field emission scanning electron microscope (FE-SEM; JSM-6700F, Jeol, Japan)와 UV-Vis. spectrometer (UV-3150, Shimadzu, Japan)를 이용하여 각각 측정하였다. 시료의 상전이 특성은 differential scanning calorimeter (DSC; Perkin Elmer, USA)를 사용하여 N_2 분위기에서 10 °C/min의 승온속도로 약 50~600 °C의 온도범위에서 측정하였다. 시료의 열 변색 특성은 colorimeter (SP62, X-rite, USA)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성 특성

수열 합성법으로 순수한 BiVO_4 시료를 제조할 때, 합성 온도의 변화에 따른 결정상 변화를 조사하기 위하여 약 120~200 °C에서 약 10 h 동안 반응시켜서 얻어진 시료들의 XRD 분석 결과를 Figure 2에 나타내었다. 상온에서 10 h 동안 교반하여 얻어진 시료에서는 순수한 tetragonal scheelite 결정상(JCPDS No. 14-0133)만이 존재하는 것을 알 수 있다. 한편 약 120~200 °C에서 10 h 동안 반응시켜서 얻어진 시료들에서는 모두 순수한 monoclinic 결정상(JCPDS No. 14-0688)만이 존재하였고, 합성 온도가 증가하여도 시료들의 XRD 회절피크의 강도는 거의 유사함을 확인할 수 있다[17,18].

수열 합성법으로 금속이 도핑된 M- BiVO_4 시료들을 제조할 때, 금속의 종류, 도핑량 및 합성 온도에 따른 결정상 변화를 조사하기 위하여 V 대비 Mg와 Cu를 0~14 mol%로 도핑하여 약 120~200 °C에서 약 10 h 동안 반응시켜서 얻어진 시료들의 XRD 분석 결과를 Figures 3, 4 및 5에 나타내었다. 도핑 금속의 종류, 도핑량 및 합성 온도와는 무관하게 모두 monoclinic 결정상만이 존재하는 것을 확인할 수 있다.

수열 합성법으로 Mg와 Cu를 약 11.5 mol%로 도핑하여 약 200 °C에서 약 10 h 동안 반응시켜서 얻어진 M- BiVO_4 시료들의 FT-IR 스펙트라를 Figure 6에 나타내었다. 다른 보문에 언급된 바와 같이 약 750 cm^{-1} 에서 비대칭 신축진동에 기인한 VO_4^{3-} 의 흡수 피크가 존재하고,

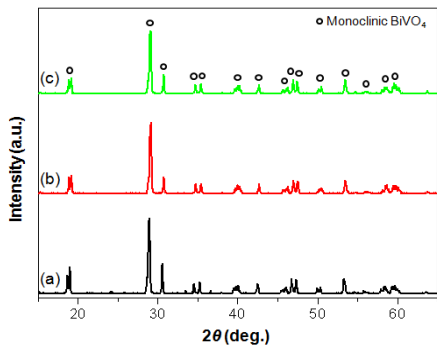


Figure 3. XRD patterns of Mg-BiVO₄ samples prepared at 200 °C for 10 h with various doping amount by hydrothermal method; (a) 9 mol%, (b) 11.5 mol%, and (c) 14 mol%.

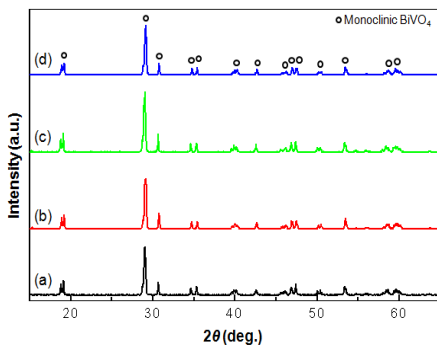


Figure 4. XRD patterns of Cu-BiVO₄ samples prepared at various temperature for 10 h with 11.5 mol% doping by hydrothermal method; (a) 140 °C, (b) 160 °C, (c) 180 °C, and (d) 200 °C.

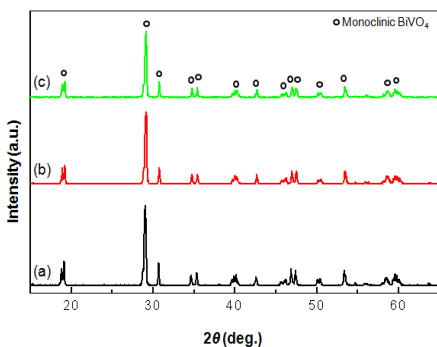


Figure 5. XRD patterns of M-BiVO₄ samples prepared at 200 °C for 10 h with 11.5 mol% doping by hydrothermal method; (a) none, (b) Mg, and (c) Cu.

약 830 cm⁻¹에서 대칭 신축진동에 기인한 VO₄³⁻의 흡수 피크가 존재하는 것을 확인할 수 있다. 한편 약 1390 cm⁻¹에서 존재하는 흡수 피크는 공기 중에서 흡착된 CO₂에 의해 생성된 피크이다[19].

3.2. 입자 특성

수열 합성법으로 순수한 BiVO₄ 시료를 제조할 때, 합성 온도의 변화에 따른 입자 크기와 모양의 변화를 조사하기 위하여 약 120~200 °C에서 약 10 h 동안 반응시켜서 얻어진 시료들의 SEM 분석 결과를 Figure 7에 나타내었다. 모든 시료들은 약 1 μm 이하 크기의 불규칙한 구형 입자들과 약 1~3 μm 크기의 불규칙한 다면체 입자들이 응집된 형태로 존재하였고, 합성 온도가 증가할수록 시료들의 입자 형태는

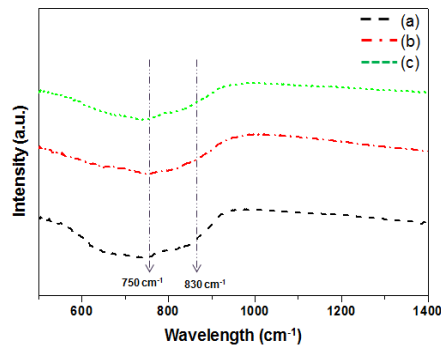


Figure 6. FT-IR spectra of M-BiVO₄ samples prepared at 200 °C for 10 h with 11.5 mol% doping by hydrothermal method; (a) none, (b) Mg, and (c) Cu.

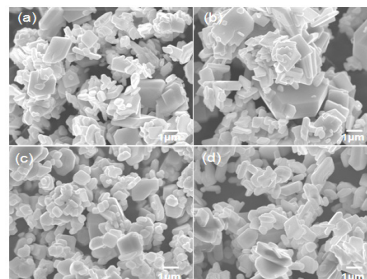


Figure 7. FE-SEM pictures of BiVO₄ samples prepared at various temperature for 10 h by hydrothermal method; (a) 120 °C, (b) 150 °C, (c) 180 °C, and (d) 200 °C.

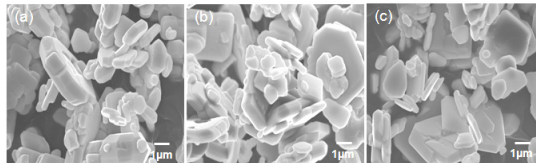


Figure 8. FE-SEM pictures of Mg-BiVO₄ samples prepared at 200 °C for 10 h with various doping amount by hydrothermal method; (a) 9 mol%, (b) 11.5 mol%, and (c) 14 mol%.

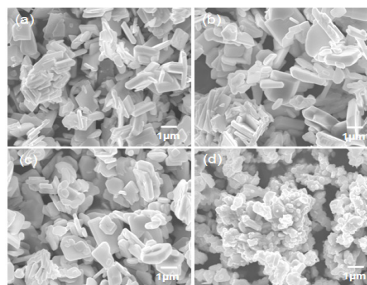


Figure 9. FE-SEM pictures of Cu-BiVO₄ samples prepared at various temperature for 10 h with 11.5 mol% doping by hydrothermal method; (a) 140 °C, (b) 160 °C, (c) 180 °C, and (d) 200 °C.

거의 비슷하지만 입자 크기는 약간 작아지는 경향을 나타내었다.

수열 합성법으로 금속이 도핑된 M-BiVO₄ 시료들을 제조할 때, 도핑 금속의 종류, 도핑량 및 합성 온도에 따른 입자 크기와 모양의 변화를 조사하기 위하여 Mg와 Cu를 0~14 mol%로 도핑하고 약 120~200 °C에서 10 h 동안 반응시켜서 얻어진 시료들의 SEM 분석 결과들을 Figures 8과 9에 나타내었다. Mg와 Cu가 도핑된 모든 시료들에서

Table 1. Color Difference at Given Temperature in M-BiVO₄ Samples Prepared at 200 °C for 10 h with 11.5 mol% Doping of Metal by Hydrothermal Method

		Pure-BiVO ₄			Mg-BiVO ₄			Cu-BiVO ₄		
Heating Temp. (°C)		25	100	150	25	100	150	25	100	150
Color Parameter	L*	69.12	60.85	60.61	60.86	61.03	62.88	67.19	67.64	69.54
	a*	-1.73	4.08	8.82	5.47	8.78	9.76	3.7	4.13	8.92
	b*	59.13	49.17	48.55	29.68	30.78	36.88	38.11	37.69	33.44

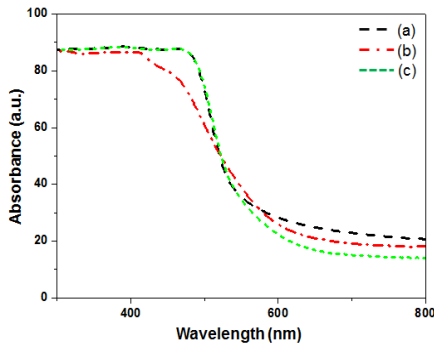


Figure 10. UV-Vis absorption spectra of M-BiVO₄ samples prepared at 200 °C for 10 h with 11.5 mol% doping of metal by hydrothermal method; (a) none, (b) Mg, and (c) Cu.

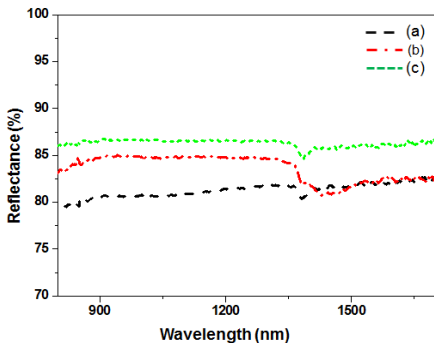


Figure 11. NIR reflectance spectra of M-BiVO₄ samples prepared at 200 °C for 10 h with 11.5 mol% doping of metal by hydrothermal method; (a) none, (b) Mg, and (c) Cu.

Mg와 Cu의 도핑량이 증가할수록 입자 형태는 거의 비슷하지만 입자 크기는 약간 작아지는 경향을 나타내었다. 이는 합성 온도와 금속의 도핑량의 조절을 통하여 시료의 입자 크기를 조절할 수 있다고 사료된다.

3.3. 분광학적 특성

수열 합성법으로 금속이 도핑된 M-BiVO₄ 시료들을 제조할 때, 도핑 금속의 종류에 따른 분광학적 특성 변화를 조사하기 위하여 Mg와 Cu를 11.5 mol%로 도핑하여 약 200 °C에서 약 10 h 동안 반응시켜서 얻어진 시료의 가시광 흡수 특성과 NIR 반사 특성의 결과들을 Figures 10과 11에 각각 나타내었다. 주어진 Figure 10을 살펴보면, 순수한 BiVO₄ 시료에 비하여 M-BiVO₄ 시료들이 약 600 nm 이상의 가시광을 상대적으로 적게 흡수하므로 시료들의 색상 차이가 나타난다고 사료된다. 주어진 Figure 11을 살펴보면, 순수한 BiVO₄ 시료의 NIR 반사율은 약 80% 정도이지만, Mg와 Cu가 도핑된 M-BiVO₄ 시료

들의 NIR 반사율은 각각 약 84%와 87%를 나타내었다. 즉 Mg와 Cu

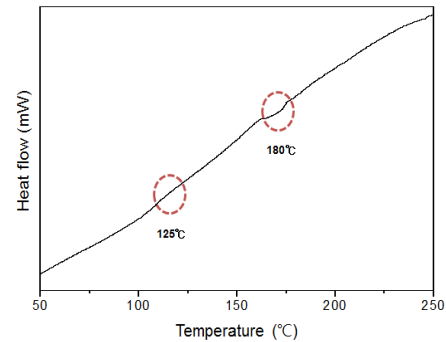


Figure 12. DSC curve of pure BiVO₄ samples prepared at 200 °C for 10 h by hydrothermal method.

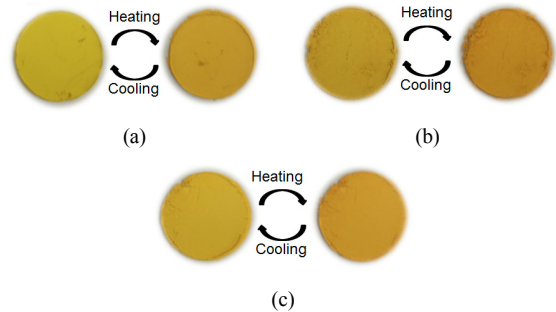


Figure 13. The change of color by heating at 25 °C and 150 °C in M-BiVO₄ samples prepared at 200 °C for 10 h with 11.5 mol% doping of metal by hydrothermal method; (a) none, (b) Mg, and (c) Cu.

가 도핑되면 시료들의 NIR 반사율이 약간 증가하는 경향을 나타내는데, 이는 금속 도핑에 의한 VO₄³⁻ 사면체에 격자 변형이 발생되어 시료의 전기 전도성이 증가되기 때문에 시료의 NIR 반사율이 증가된다고 사료된다[7].

3.4. 열 변색 특성

수열 합성법으로 약 200 °C에서 약 10 h 동안 반응시켜서 얻어진 순수한 BiVO₄ 시료의 DSC 곡선을 Figure 12에 나타내었다. 다른 보문과 거의 유사한 결과인 약 140 °C 부근에서 monoclinic-tetragonal 상전이가 일어남을 알 수 있고[9], 수열 합성법으로 Mg와 Cu를 약 11.5 mol%로 도핑하여 약 200 °C에서 약 10 h 동안 반응시켜서 얻어진 M-BiVO₄ 시료들의 DSC 곡선이 순수한 BiVO₄ 시료의 DSC 곡선과 거의 유사하였다.

수열 합성법으로 Mg와 Cu를 약 11.5 mol%로 도핑하여 약 200 °C에서 약 10 h 동안 반응시켜서 얻어진 M-BiVO₄ 시료들의 열 변색 색상과 색차 결과들을 Figure 13과 Table 1에 각각 나타내었다. 상온에

서는 순수한 BiVO₄ 시료에 비하여 M-BiVO₄ 시료들은 진한 노란색을 나타내었다. Monoclinic-tetragonal 상전이가 일어나는 온도 보다 약간 높은 약 150 °C에서는 순수한 BiVO₄ 시료에 비하여 M-BiVO₄ 시료들은 짙은 갈색을 나타내면서 선명하다고 사료된다. 또한 주어진 표를 살펴보면, 열 변색 특성을 L*a*b* 색좌표를 이용하여 수치로 해석이 가능하다. 열 변색이 일어나면, 모든 시료들이 노란색에서 갈색으로 변하므로 a* 값이 증가하는 것을 알 수 있고, Mg가 도핑된 M-BiVO₄ 시료의 a* 값이 가장 크므로 가장 reddish하다고 판단된다. 순수한 BiVO₄ 시료의 L*와 b* 값은 감소하지만, M-BiVO₄ 시료들의 L*와 b* 값은 증가하는 경향이 있다. 이는 순수한 BiVO₄ 시료보다 M-BiVO₄ 시료들의 색상 선명도가 상대적으로 우수하므로 주방용품용 열 변색 소재로의 가능성을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 Bi(NO₃)₃와 NH₄VO₃를 1 : 1의 몰비로 하여 도핑 금속의 종류와 함량을 일정량으로 투입하여 24 h 동안 균일하게 혼합된 혼합물들을 고압 반응기에서 약 120~200 °C에서 10 h 동안 수열 합성시켜서 순수한 BiVO₄ 및 금속이 도핑된 M-BiVO₄ 시료들을 성공적으로 제조하였다. 제조된 시료들은 도핑 금속의 종류, 도핑량 및 합성 온도에는 무관하게 모두 monoclinic 결정상만이 존재하였다. 또한 도핑 금속의 종류와 도핑량에는 무관하고, 합성 온도의 증가에 따라 시료들의 입자 형태는 거의 비슷하지만 입자 크기는 약간 작아지는 경향을 나타내었다. 측정된 시료의 monoclinic-tetragonal 상전이 온도가 약간 높은 약 150 °C로 가열된 조건에서 순수한 BiVO₄ 시료에 비하여 M-BiVO₄ 시료들의 색상이 육안상으로 선명하게 열 변색하였다.

감 사

이 논문은 부경대학교 자율 창의 학술연구비(2015년)에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

References

1. J. H. Day, Thermochromism of inorganic compounds, *Chem. Rev.*, **68**, 649-657 (1968).
2. J. H. Day, *Kirk-Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology*, 6th ed., 129-131, John Wiley & Sons, USA (1979).
3. W. G. Li, C. Z. Zhu, W. F. Wang, and J. P. Wu, Reversible Thermochromism Materials, *J. Funct. Mater.*, **28**, 337-341 (1997).
4. M. Gotic, S. Music, M. Ivanda, M. Soufek, and S. Popovic, Synthesis and characterisation of bismuth(III) vanadate, *J. Mol. Struct.*, **744-747**, 535-540 (2005).
5. J. B. Liu, H. Wang, S. Wang, and H. Yan, Hydrothermal preparation of BiVO₄ powders, *Mater. Sci. Eng. B-Adv. Funct. Solid-State Mater.*, **104**, 36-39 (2003).
6. L. Zhang, D. R. Chen, and X. L. Jiao, Monoclinic structured BiVO₄ nanosheets: hydrothermal preparation, formation mechanism coloristic, and photocatalytic properties, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 2668-2673 (2006).
7. L. S. Kumari, P. P. Rao, A. N. P. Radhakrishnan, V. James, S. Sameera, and P. Koshy, Brilliant yellow color and enhanced NIR reflectance of monoclinic BiVO₄ through distortion in VO₄³⁻ tetrahedra, *Solar Energy Mater. Sol. Cells*, **112**, 134-143 (2013).
8. T. Yang, D. G. Xia, G. Chen, and Y. Chen, Influence of the surfactant and temperature on the morphology and physico-chemical properties of hydrothermally synthesized composite oxide BiVO₄, *Mater. Chem. Phys.*, **114**, 69-72 (2009).
9. S. Tokunaga, H. Kato, and A. Kudo, Selective preparation of monoclinic and tetragonal BiVO₄ with scheelite structure and their photocatalytic properties, *Chem. Mater.*, **13**, 4624-4628 (2001).
10. A. K. Bhattacharya, K. K. Mallick, and A. Hartridge, Phase transition in BiVO₄, *Mater. Lett.*, **30**, 7-13 (1997).
11. Y. F. Sun, Y. Xie, C. Z. Wu, and R. Long, First experimental identification of BiVO₄ · 0.4H₂O and its evolution mechanism to final monoclinic BiVO₄, *Cryst. Growth Des.*, **10**(2), 602-607 (2010).
12. A. Galembeck and O. L. Alves, BiVO₄ thin film preparation by metalorganic decomposition, *Thin Solid Films*, **365**, 90-93 (2000).
13. Y. Liu, J. F. Ma, Z. S. Liu, C. H. Dai, Z. W. Song, Y. Sun, J. R. Fang, and J. G. Zhao, Low-temperature synthesis of BiVO₄ crystallites in molten salt medium and their UV-Vis absorption, *Ceram. Int.*, **36**, 2073-2077 (2010).
14. U. M. G. Perez, S. S. Guzman, A. M. Cruz, and U. O. Mendez, Photocatalytic activity of BiVO₄ nanospheres obtained by solution combustion synthesis using sodium carboxymethylcellulose, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **335**, 169-175 (2011).
15. S. M. Kim, J. Y. Lee, Ch. Y. Mun, and H. S. Lee, Synthesis of bismuth vanadate as visible-light photocatalyst by precipitation reaction, *J. Korean Ceram. Soc.*, **48**(6), 630-635 (2011).
16. A. P. Zhang and J. Z. Zhang, Hydrothermal processing for obtaining of BiVO₄ nanoparticles, *Mater. Lett.*, **63**, 1939-1942 (2009).
17. Z. F. Zhun, L. Zhang, J. Q. Li, J. Du, Y. B. Zhang, and J. Q. Zhou, Synthesis and photocatalytic behavior of BiVO₄ with decahedral structure, *Ceram. Int.*, **7**, 7461-7465 (2013).
18. U. M. G. Perez, A. M. Cruz, S. S. Guzman, and J. Peral, Low-temperature synthesis of BiVO₄ powders by pluronic-assisted hydrothermal method: effect of the surfactant and temperature on the morphology and structural control, *Ceram. Int.*, **3**, 4631-4638 (2014).
19. Y. X. Liu, H. X. Dai, J. G. Deng, L. Zhang, and C. T. Au, Three-dimensional ordered macroporous bismuth vanadates: PMMA-templating fabrication and excellent visible light-driven photocatalytic performance for phenol degradation, *Nanoscale*, **4**, 2317-2325 (2012).
20. X. M. Gao, F. Fu, and W. H. Li, Photocatalytic degradation of phenol over Cu loading BiVO₄ metal composite oxides under visible light irradiation, *Physica B*, **412**, 26-31 (2013).