

Sm 이온이 도핑된 BiVO₄에서 로다민 B의 광촉매 분해 반응

홍성수*

부경대학교 화학공학과
48513 부산광역시 남구 용소로 45

(2021년 3월 12일 접수; 2021년 4월 15일 수정본 접수; 2021년 4월 15일 채택)

Photocatalytic Decomposition of Rhodamine B over BiVO₄ Doped with Samarium Ion

Seong-Soo Hong*

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University
45 Yongsoro, Nam-ku, Busan, 48513, Korea

(Received for review March 12, 2021; Revision received April 15, 2021; Accepted April 15, 2021)

요 약

순수한 BiVO₄ 및 Sm 이온이 도핑된 BiVO₄ 촉매들을 수열합성법으로 제조하였고, 그들의 물리적 성질을 XRD, DRS, SEM 및 PL 등을 사용하여 특성분석을 하였다. 또한, 가시광 조사 하에서 로다민 B의 분해반응에서 광촉매로서의 활성을 조사하였다. Sm 이온의 첨가는 낮은 온도에서도 촉매의 결정구조를 ms-BiVO₄ 구조에서 tz-BiVO₄로 변화시켰다. 흡광도 분석결과로부터 모든 촉매들은 Sm 이온의 도핑과 관련없이 가시광 영역에서 흡수스펙트럼을 보여주고 있다. 또한 순수한 BiVO₄ 촉매는 무정형의 형상을 보여주고 있으나 Sm 이온이 첨가되면 그 입자들의 형상이 타원형으로 변화하였으며 입자의 크기가 줄어들었다. 로다민 B의 광분해 반응에서 순수한 BiVO₄ 촉매에 비해 Sm 이온이 첨가된 촉매들의 광분해 활성이 증가하였다. 또한, 3%로 도핑된 Sm³⁺-BVO 촉매가 가장 높은 활성을 보일 뿐만 아니라 가장 높은 수산화 라디칼의 생성속도와 가장 큰 PL 피크 세기를 나타내었다. 이 결과는 촉매와 물의 계면에서 얻어지는 수산화 라디칼(\bullet OH)의 생성속도는 광촉매 활성과 밀접한 관련성이 있다는 것을 의미한다.

주제어 : 비스무스 바나데이트, Sm 이온이 치환된 BiVO₄, 로다민 B의 광촉매 분해반응

Abstract : Pure and Sm ion doped BiVO₄ catalysts were synthesized using a conventional hydrothermal method and characterized by XRD, DRS, SEM, and PL. We also examined the activity of these materials on the photocatalytic decomposition of rhodamine B under visible light irradiation. The doping of Sm ion into BiVO₄ catalyst changed the ms-BiVO₄ crystal structure into the tz-BiVO₄ crystal structure in the low synthesis temperature. Light absorption analysis using DRS showed that all the catalysts displayed strong absorption in the visible range of the electromagnetic spectrum regardless of Sm ion doping. In addition, an amorphous morphology was shown in the pure BiVO₄ catalyst, but the morphology of the BiVO₄ catalyst doped with Sm ion was changed into an ellipse shape and also the particle size decreased. In the photocatalytic decomposition of rhodamine B, Sm ion doped BiVO₄ catalyst showed higher photocatalytic activity than the pure BiVO₄ catalyst. In addition, the Sm³⁺-BVO catalyst doped with 3% Sm ion showed the highest photocatalytic activity, as well as the highest formation rate of OH radicals (\bullet OH) and the highest PL peak. This result suggests that the formation rate of OH radicals produced in the interface between the photocatalyst and water is well correlated with the photocatalytic activity.

Keywords : Bismuth vanadates, Sm ion doped BiVO₄, Photocatalytic decomposition of rhodamine B

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: sshong@pknu.ac.kr; Tel: +82-51-629-6433; Fax: +82-51-629-7487

doi: 10.7464/ksct.2021.27.2.146 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

광촉매반응은 유기화합물의 분해할 수 있는 새로운 기술로 알려져 있다[1]. 광촉매 반응은 다른 처리 방법에 비해 많은 장점을 가지고 있고, 이 기술은 매우 친환경적이며 상온에서 쉽게 반응이 진행될 수 있으며, 낮은 농도의 유기물을 효과적으로 처리할 수 있다. 광촉매 반응의 응용분야는 수소 생산을 위한 물의 분해반응이나 공기나 물로부터 유해한 성분을 제거하는데 주로 집중되어 있다[2,3]. 이 광촉매 시스템에서 가장 중요한 성분이 바로 촉매로써 반응효율에 영향을 주고 있다. 지금까지 주로 많이 사용되고 있는 이산화티탄은 387 nm 이하의 자외선만을 흡수하므로 태양에너지의 3~5%의 영역만을 이용할 수 있다. 따라서 이산화티탄에 금속 및 비금속 이온의 담지, 귀금속의 치환이나 복합반도체 화합물의 제조 등을 통해 가시광 영역에서 광촉매의 효율을 높이기 위해 많은 연구가 보고되고 있다[4]. 또한, 태양광의 이용효율을 최대한 높이기 위한 노력의 일환으로 가시광 영역에서 높은 광활성을 보여주는 새로운 형태의 반도체 광촉매에 대한 연구가 이루어져 왔다[5].

비스무스 바나데이트(BiVO₄)는 비독성, 높은 열안정성, 좁은 밴드갭 및 높은 가시광선 흡수를 등으로 인해 새로운 형태의 반도체 광촉매로 주목을 받고 있다. BiVO₄는 monoclinic-scheelite 구조(ms-BiVO₄), tetragonal-scheelite 구조(ts-BiVO₄) 및 tetragonal-zircon 구조(tz-BiVO₄)의 세 가지의 결정구조를 가지고 있고, 그 중에서 monoclinic-scheelite 구조를 가진 것이 2.4 eV의 낮은 밴드갭을 가지고 있으며, 가시광 영역에서 비교적 높은 광촉매 활성을 나타내는 것으로 알려져 있다[6]. 그러나, BiVO₄의 활성은 높은 비울의 전자와 정공의 재결합으로 인해 만족할 수준이 아닌 것으로 알려져 있다. 따라서 정공과 전자의 재결합 속도를 낮추고, 상호 간의 전자전달 효율을 높이기 위한 노력이 행해져 왔다. 즉 전이금속의 도핑이나, 귀금속의 침전 혹은 희토류 금속 이온의 도핑 등이 알려져 있다[7-9]. 특히 4f 궤도의 전자를 가지고 있는 란탄족 금속 이온을 첨가시킴으로써 란탄족 이온들이 유기산, 아민, 알데히드 및 알코올을 포함하는 루이스산과 결합함으로써 광촉매 활성을 증가시킬 수 있다는 연구가 많이 보고되고 있다[10]. 이들 란탄족 금속 이온들은 독특한 4f 전자구조를 가지고 있으며, bulk 상태의 산소원자에 비해 높은 움직임을 가진 산소공백을 가짐으로써 산화반응에서 촉매활성이 증가하는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 순수한 BiVO₄ 및 란탄족인 samarium (Sm) 이온이 도핑된 BiVO₄를 수열합성법으로 제조하였으며 XRD, DRS, SEM 및 PL 등을 사용하여 그들의 특성을 조사하였다. 또한, 가시광선 영역에서 로다민 B의 분해반응에서 광촉매로서의 활성을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 광촉매의 제조

모든 원료물질은 더 이상 정제하지 않고 구입한 상태 그대로 사용하였다. 순수한 BiVO₄와 Sm 이온이 도핑된 BiVO₄는 에틸

렌 글리콜(ethylene glycol, EG)과 물의 혼합용매를 사용하여 수열합성으로 제조하였다. Sm 이온이 도핑된 BiVO₄는 Bi(NO₃)₃·5H₂O (5 mmol, 2.475 g)와 양론비에 따른 Sm(NO₃)₃·6H₂O를 50 mL EG에 용해시킨다. Sm 이온의 BiVO₄에 대한 비를 각각 1, 3 및 5 wt% (Sm1-BVO, Sm3-BVO 및 Sm5-BVO로 표기)로 하여 제조하였다. 50 mL의 물에 Na₃VO₄ 0.833 g을 녹인 다음 위의 용액과 혼합하였다. 이 혼합용액을 1 h 정도 교반시킨 다음 100 mL 용량을 가진 teflon-lined 스테인레스 스틸 고압반응기에 넣고 100 °C에서 12 h 동안 수열 합성하였다. 이렇게 제조된 물질을 상온으로 식힌 다음 여과과정을 통해 얻어지는 고체 분말을 충분히 세척하여 불순물을 제거한 후 60 °C에서 12 h 동안 건조시킨 후, 300 °C에서 3 h 동안 소성시켜 제조하였다.

2.2. 광촉매의 특성분석

제조된 촉매들의 결정 구조를 확인하기 위해서 X선 회절기(Philips X'pert diffractometer/CU K α radiation, XRD)를 사용하여 결정각을 확인하였으며, 제조된 촉매들의 흡광도 및 띠편격을 알아보기 위해 UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS)(Varian Cary 100)를 이용하여 측정하였다. 제조된 촉매들의 형상을 살펴보기 위해 3 kV의 가속전압에서 작동하는 주사전자현미경(SEM, JEOL JSM6700F)을 사용하였다. 또한, 광조사된 촉매의 표면에서 수산기 라디칼(\bullet OH)의 생성을 알아보기 위해 terephthalic acid (TA)를 검출물질로 사용하는 photoluminescence (PL) 기술을 사용하였다. Terephthalic acid는 가시광 조사하에서 촉매표면에서 만들어진 수산기 라디칼과 반응하여 강한 형광성의 특성피크를 가진 2-hydroxyterephthalic acid (HTA)를 생성시킨다. 따라서 HTA의 PL 피크의 강도는 수산기 라디칼의 양에 비례하게 된다[11]. 광촉매 분해반응과 같은 공정으로 진행되는데, 100 mL의 염기성 수용액(TA = 5×10^{-4} M, and NaOH = 2×10^{-3} M)를 광촉매 반응기에 넣고 1 h 동안 빛을 조사한 다음, 3 mL의 시료를 채취하여 0.22 μ m 막필터로 분리시킨다. Fluorescence spectra는 fluorescence spectro-photometer (FL, Hitachi F-4500)에 의해 얻어졌다.

2.3. 광촉매의 활성측정

제조된 촉매의 광촉매 활성 특성을 알아보기 위해 반응물 로다민 B에 대한 광활성 능력을 조사하였으며, 반응물의 초기농도는 10 ppm, 촉매 첨가량을 0.1 g mL⁻¹, 반응액 양을 100 mL로 동일하게 하였다. 반응장치는 회분식 반응기, Xe 램프 조절기, Xe 램프, 냉각필터, 석영렌즈, 교반기 등으로 이루어져 있으며, 반응기는 내열유리로 제작되었으며 반응기 아래에 교반기를 설치한다. 광원으로는 Xe램프를 사용하였으며 광원의 효율을 높이기 위해 반응기와 water filter를 알루미늄호일로 감싸 광원이 주변으로 누출되는 것을 차단시켰다. 가시광 하에서 활성을 조사할 때는 410 nm cut-off 필터를 사용하여 자외선을 차단하였다. 반응물은 일정 시간마다 채취하여 UV-vis spectrophotometer (Mecasys Optizen Pop)를 이용하여 분석하였다. 이때 반응물의 흡광파장은 554 nm에서 흡광도를 측정하여 시간에 따른 농도변화를 확인하였다.

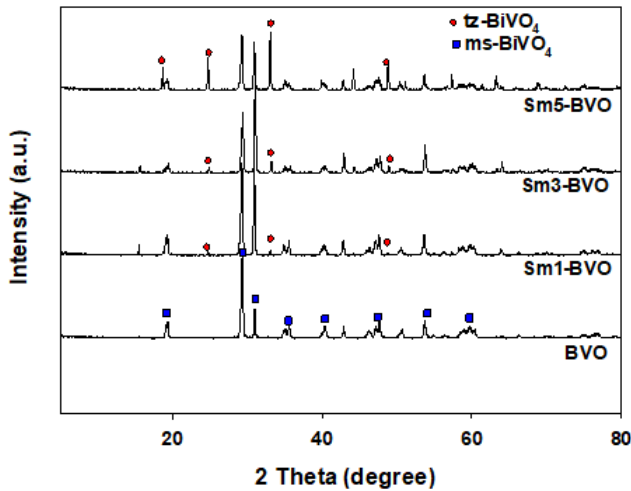


Figure 1. X-ray diffraction patterns of pure and Sm ion doped BiVO_4 catalysts.

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매의 특성분석

순수한 BiVO_4 및 Sm 이온이 도핑된 BiVO_4 촉매에 대한 결정성을 알아보기 위해 XRD 분석을 한 결과를 Figure 1에 나타내었다. Sm 이온이 도핑되지 않은 순수한 BiVO_4 (BVO) 촉매의 주회절 곡선은 JCPDS 번호가 PDF 14-00688번인 ms- BiVO_4 구조를 나타내는 표준카드와 잘 일치하고 있다[12]. Figure 1에서 나타났듯이 순수한 BiVO_4 촉매에서는 $2\theta = 29^\circ$ 에서 ms-구조의 특성 결정면인 (121)을 잘 나타내고 있다. 반면에 Sm 이온이 도핑된 BiVO_4 촉매에서는 tz-구조의 (200) 결정면을 가진 특성피크가 $2\theta = 24.5^\circ$ 에서 나타나고 있다. 이들 촉매들의 주회절 곡선은 JCPDS 번호가 PDF 14-0133번인 tz- BiVO_4 구조를 나타내는 표준카드와 잘 일치하고 있다[12]. 또한 Sm 이온의 도핑양이 증가할수록 특성피크의 세기가 커지는 것을 볼 수 있으며, Sm 이온이나 산화물에 의한 특성 피크는 나타나지 않았다. 이와 같은 결과는 Sm 이온의 첨가에 따라 BiVO_4 촉매의 결정구조가 변화시킨다는 것을 의미한다. 일반적으로 ms- BiVO_4 구조는 낮은 온도의 수열합성법에서 얻어지며 합성온도가 증가함에 따라 tz- BiVO_4 구조로 전환되는 것으로 알려져 있다[13]. 따라서 Sm 이온의 첨가는 비교적 낮은 온도에서 안정된 tz- BiVO_4 구조를 가진 촉매를 제조할 수 있다.

일반적으로 반도체 광촉매의 광흡수 능력은 광촉매 활성을 결정하는데 중요한 역할을 하는 전자적 구조와 밀접한 관련성을 가지는 것으로 알려져 있다. Figure 2에 순수한 BiVO_4 및 Sm 이온이 도핑된 BiVO_4 촉매의 UV-DRS 흡광도를 나타내었다. 그림에서 나타났듯이 모든 촉매들은 Sm 이온의 도핑과 관련없이 자외선 및 가시광 영역에서 흡수스펙트럼을 보여주고 있다. 이와 같은 결과는 BiVO_4 촉매는 Sm 이온의 첨가와 상관없이 가시광 영역에서의 광활성을 나타내고 있는 것을 의미한다. Sm 이온이 첨가되지 않은 BiVO_4 촉매에서는 570 nm 부근에서 흡수스펙트럼의 접선이 만나는 것을 볼 수 있으나 반면

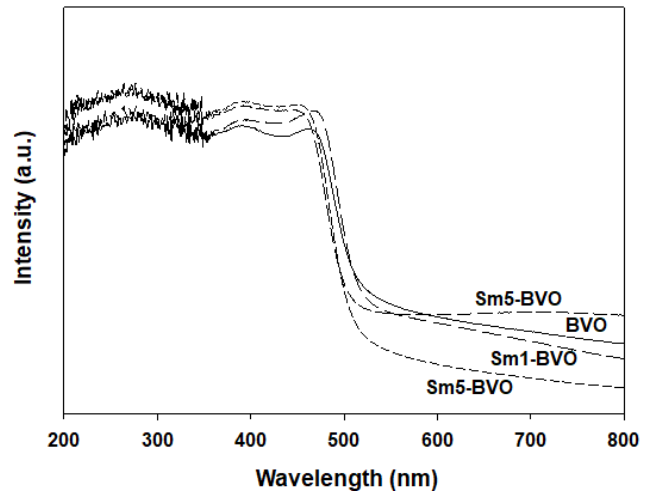


Figure 2. UV-Vis DRS spectra of pure and Sm ion doped BiVO_4 catalysts.

Table 1. Textural properties of pure and Sm ion doped BiVO_4 catalysts and their photocatalytic activity on the decomposition of rhodamine B.

Catalyst	Band gap (eV)	Catalytic activity ^a $k' [\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}]$
BVO	2.19	2.8
Sm1-BVO	2.25	9.2
Sm3-BVO	2.36	12.2
Sm5-BVO	2.38	3.5

^aApparent first-order constant (k_{app}) of photocatalytic degradation of rhodamine B

에, Sm 이온이 첨가됨에 따라 흡수스펙트럼의 접선이 만나는 지점이 520 ~ 540 nm 부근으로 이동하는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 앞의 XRD 실험의 결과와도 잘 일치하고 있는데, 순수한 BiVO_4 촉매에 비해서 Sm 이온이 도핑됨에 따라 monoclinic-scheelite 구조에서 tetragonal-zircon 구조로 결정구조가 변화하였기 때문이다. 또한, 모든 촉매들의 밴드갭(E_g) 에너지값은 $E_g = 1240/\lambda$ 의 식으로부터 구할 수 있다[14]. 여기서 λ 는 흡수스펙트럼의 접선이 x축과 만나는 지점의 파장을 의미한다. 여기서 구한 BiVO_4 촉매들의 밴드갭 값은 Table 1에 나타나 있다. Table 1에서 나타났듯이 순수한 BiVO_4 촉매에 비해서 Sm 이온이 도핑된 BiVO_4 촉매의 밴드갭이 증가하는 것을 볼 수 있는데, 이것은 전자와 정공의 재결합속도를 줄이기 위해 전자들의 이동 경로의 확장을 야기시킨다. 결과적으로 BiVO_4 에 Sm 이온의 첨가는 앞에서 언급하였던 것처럼 BiVO_4 촉매의 결정구조의 변화와 밀접한 관련성을 보여준다. 따라서 Sm 이온이 도핑된 BiVO_4 촉매는 큰 에너지를 가진 강한 흡수에너지로 전자와 정공 쌍을 자극하여 재결합을 막음으로써 광촉매 활성을 증가시키는 것으로 생각된다.

SEM을 사용하여 순수한 BiVO_4 및 Sm 이온이 도핑된 BiVO_4 촉매의 형상을 측정하여 그 결과를 Figure 3에 나타내었다. 순

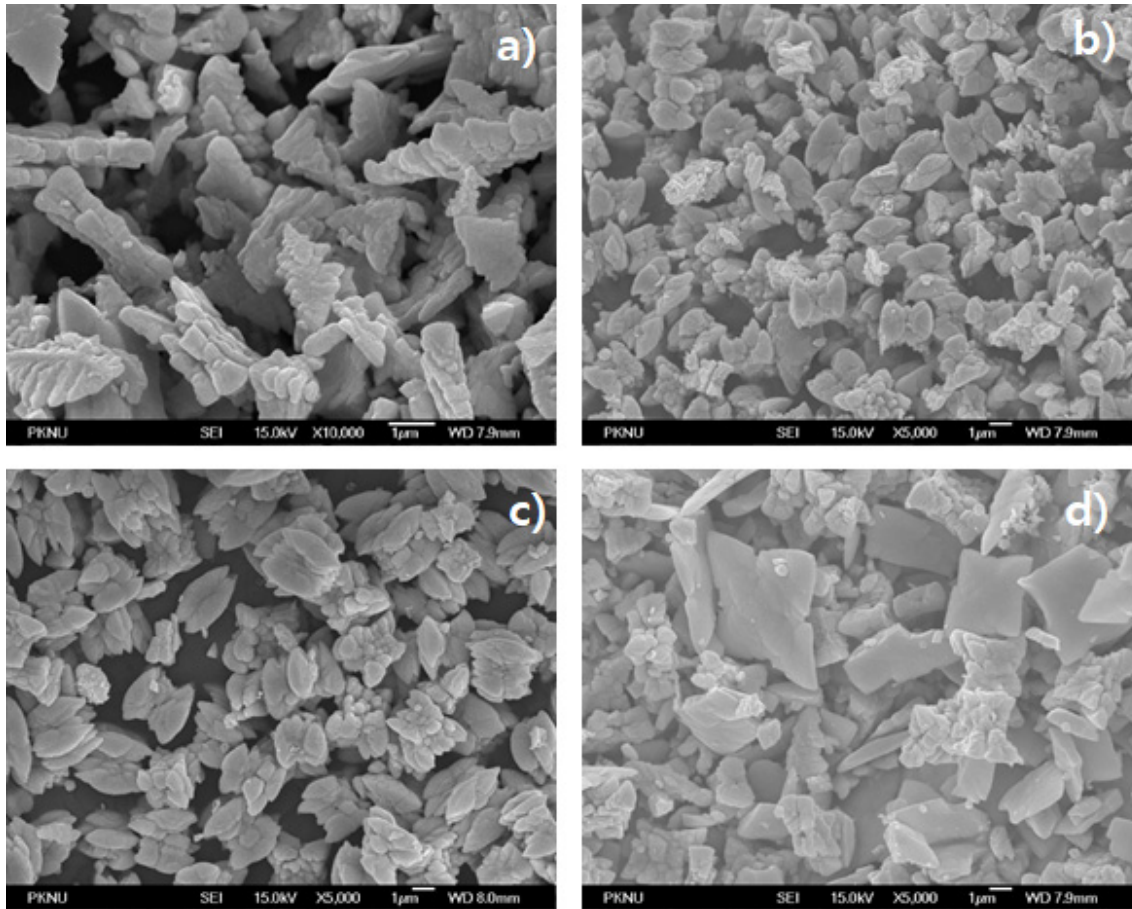


Figure 3. SEM images of pure and Sm ion doped BiVO₄ catalysts: a) BVO, b) Sm1-BVO, c) Sm3-BVO and d) Sm5-BVO.

수한 BiVO₄ 촉매에서는 다소 불규칙적이고 무정형의 구조와 입자들의 응집이 일어나 뭉쳐져 있는 형상을 보여주고 있으며, Sm 이온이 도핑된 BiVO₄ 촉매들에 비해 입자의 크기가 큰 것을 볼 수 있다. 반면에 Sm 이온이 첨가된 BiVO₄ 촉매에서는 입자들의 모양이 타원형의 형상을 보여주고 있으며, 입자들의 크기가 순수한 촉매에 비해 줄어든 것을 볼 수 있다. 그러나 Sm 이온이 5% 이상 첨가된 경우에는 다시 입자들의 뭉침과 더불어 다소 큰 입자들의 생성이 나타났다. 이와 같은 결과는 첨가된 Sm 이온이 입자들의 크기와 형상의 변화를 야기하기 때문으로 생각된다.

수산화 라디칼(\bullet OH)의 생성을 알아보기 위해 terephthalic acid 용액의 315 nm에서 여기된 PL 방사 스펙트럼을 가시광 빛의 조사 하에서 측정하였다. Figure 4에 순수한 BiVO₄ 및 Sm 이온이 도핑된 BiVO₄ 촉매에서 1 h 동안 가시광을 조사시킨 terephthalic acid 용액의 PL 스펙트럼의 변화를 나타내었다. 모든 촉매들은 Sm 이온의 첨가와 무관하게 대략적으로 420 nm 부근의 파장에서 강한 피크가 나타나는 것을 볼 수 있다. 이 결과는 PL 피크가 가시광이 조사되는 동안 광촉매와 물의 경계면에서 생성된 수산화 라디칼과 terephthalic acid와의 반응으로 얻어진 2-hydroxyterephthalic acid에 의해 만들어졌다는 것을 의미한다. 일반적으로 수산화 라디칼의 생성속도가 빠를수록 전자와 정공 쌍의 분리 효율이 커진다. 따라서 PL

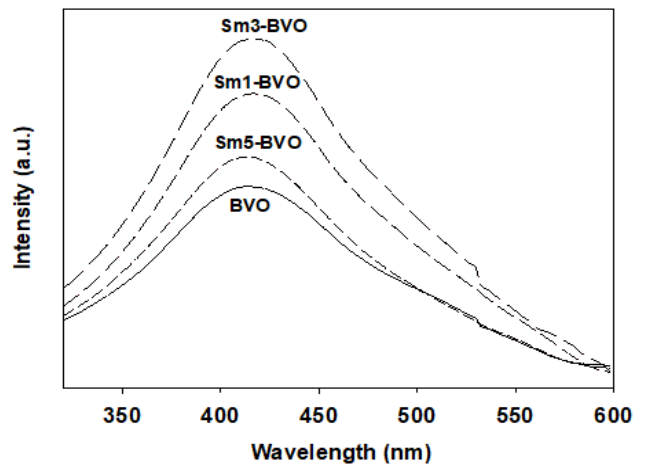


Figure 4. PL spectra of pure and Sm ion doped BiVO₄ catalysts.

피크의 강도가 클수록 많은 양의 수산화 라디칼이 생성되며 광촉매 활성이 증가하게 된다. Figure 4에 나타나듯이 순수한 BiVO₄ 촉매에 비해서 Sm 이온이 첨가된 BiVO₄ 촉매들의 PL 피크의 세기가 증가하는 것을 볼 수 있고, 3% 도핑된 BiVO₄ 촉매가 가장 큰 피크 강도를 나타내었으며, 이 순서는 Table 1에 나타난 촉매들의 광활성의 순서와 잘 일치하고 있는 것을 볼 수 있다.

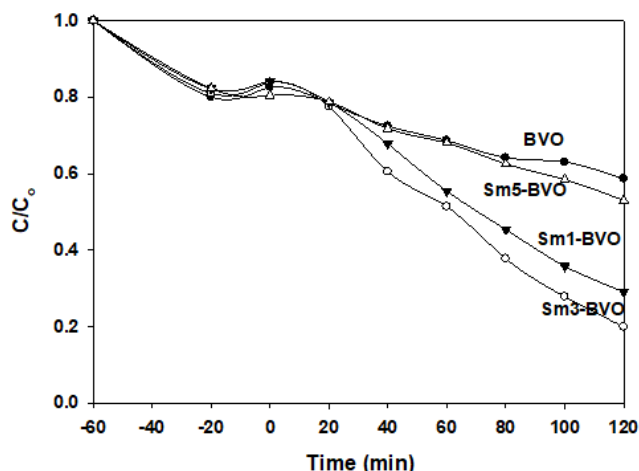


Figure 5. Photocatalytic activity of pure and Sm ion doped BiVO_4 catalysts.

3.2. 광촉매 활성

순수한 BiVO_4 및 Sm 이온이 도핑된 BiVO_4 촉매들의 가시광($\lambda > 400 \text{ nm}$) 조사 하에서 반응물 로다민 B에 대한 광분해 활성을 알아보았다.

일반적으로 유기물질의 광분해 반응의 경우 Langmuir-Hinshelwood 속도식을 따른다고 알려져 있다. 이를 식으로 나타내면 다음과 같다[15].

$$-\frac{dc}{dt} = AkC \quad (1)$$

그리고 이것을 적분해서 정리하면 최종적으로 다음과 같은 유사 1차 속도식으로 나타낼 수 있다.

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k_{app}t \quad (2)$$

여기서 C_0 와 C 는 반응물의 초기농도 및 일정 반응시간(t) 후의 반응물 농도이며, k_{app} 는 유사 1차 속도상수이다. 이 속도상수는 반응온도나 반응물의 pH 등의 반응 조건에 영향을 받으며, 이 값이 커질수록 그 촉매의 반응성이 커진다는 것을 나타낸다.

순수한 BiVO_4 및 Sm 이온이 도핑된 BiVO_4 촉매들에 대한 로다민 B의 광분해 반응성을 Figure 5와 Table 1에 나타내었다. Figure 5에서 나타나듯이 가시광은 Sm 이온의 첨가와 무관하게 BiVO_4 촉매들에서 로다민 B의 분해에 관련된 광촉매 활성에 중요한 영향을 주는 것을 볼 수 있다. Table 1에 나타나듯이 순수한 BiVO_4 촉매에 비해 Sm 이온이 첨가된 촉매들의 광분해 활성이 증가하는 것을 알 수 있으며, 3%로 도핑된 Sm3-BVO 촉매에서 가장 높은 활성을 보여주었으며, k_{app} 값이 $12.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 을 얻어졌다. 이와 같이 Sm 이온의 첨가는 BiVO_4 촉매 입자들의 형상과 결정 구조의 변화를 야기시켜 광촉매 활성을 증가시키는 것으로 생각된다. 또한, Sm 이온의 첨가는 앞에서 언급하였던 것처럼 광촉매 활성을 감소시키는 전자와 정공의 재결합을 줄일 수 있는 수산기 라디칼의 생성을

촉진시키는 것으로 생각된다. 이와 같은 결과는 Figure 4에 나타난 것처럼 terephthalic acid의 PL 분석 결과와도 잘 일치하고 있는데, 수산기 라디칼의 생성에 따른 PL 피크의 강도의 순서와 광촉매 활성의 순서가 일치하는 것을 볼 수 있다.

4. 결론

가시광 영역에서 높은 광촉매 활성을 보여주는 순수한 BiVO_4 및 Sm 이온이 도핑된 BiVO_4 촉매들을 수열합성법으로 제조하였다. 그들의 물리적 성질을 XRD, DRS, SEM 및 PL 등을 사용하여 특성분석을 하였고, 가시광 조사 하에서 로다민 B의 분해반응에서 광촉매로서의 활성을 조사하였다. 또한, Sm 이온의 첨가에 따른 결정구조, 입자의 형상, 광흡수율 및 광촉매 활성의 변화를 조사하였다. Sm 이온의 첨가는 BiVO_4 촉매의 결정구조와 그 입자들의 형상을 변화시켰다. 로다민 B의 광분해 반응에서 순수한 BiVO_4 촉매에 비해 Sm 이온이 첨가된 촉매들의 광분해 활성이 증가하는 것을 알 수 있으며, 3%로 도핑된 Sm3-BVO 촉매에서 가장 높은 활성을 보여 주었으며, 이들 촉매들의 광활성은 효과적으로 전자와 정공을 분리하는 수산기 라디칼의 양과 밀접한 연관성을 보여주었다.

감사

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2021년)에 의하여 연구되었음.

References

- Matsuda, S., and Kato, A., "Titanium Oxide Based Catalysts-a Review," *Appl. Catal.*, **8**, 149-165 (1983).
- Tokunaga, S., Kato, H., and Kudo, A., "Selective Preparation of Monoclinic and Tetragonal BiVO_4 with Scheelite Structure and Their Photocatalytic Properties," *Chem. Mater.*, **13**, 4624-4628 (2001).
- Liu, Y., Huang, B., Dai, Y., Zhang, X., Qin, X., Jiang, M., and Whangbo, M.-H., "Selective Ethanol Formation from Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide in Water with BiVO_4 Photocatalyst," *Catal. Commun.*, **11**(3), 210-213 (2009).
- Kudo, A., Steinberg, M., Bard, A. J., Campton, A., Fox, M. A., Mallouk, T. E., Webber, S. E., and White, J. M., "Photoactivity of Ternary Lead-group IVB Oxides for Hydrogen and Oxygen Evolution," *Catal. Lett.*, **5**(1), 61-65 (1990).
- Xi, G., and Ye, J., "Synthesis of Bismuth Vanadate Nanoplates with Exposed {001} Facets and Enhanced Visible-light Photocatalytic Properties," *Chem. Commun.*, **46**, 1893-1895 (2010).
- Kohtani, S., Koshiko, M., Kudo, A., Tokumura, K., Ishigaki, Y., Toriba, A., Hayakawa, K., and Nakagaki, R., "Photodegradation of 4-Alkylphenols Using BiVO_4 Photocatalyst

- under Irradiation with Visible Light from a Solar Simulator,” *Appl. Catal. B*, **46**, 573-586 (2003).
7. Zhou, B., Zhao, X., Liu, H., Qu, J., and Huang, C. P., “Synthesis of Visible-light Sensitive M-BiVO₄ (M=Ag, Co, and Ni) for the Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants,” *Separ. & Purifi. Tech.*, **77**(3), 275-282 (2011).
 8. Bian, Z., Zhu, Y., Zhang, J., Ding, A., and Wang, H., “Visible-light Driven Degradation of Ibuprofen Using Abundant Metal-loaded BiVO₄ Photocatalysts,” *Chemosphere*, **117**, 527-531 (2014).
 9. Xu, H., Wu, C., Li, H., Chu, J., Sun, G., Xu, Y., and Yan, Y., “Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activities of Rare Earth-loaded BiVO₄ Catalysts,” *Appl. Surf. Sci.* **256**(3), 597-602 (2009).
 10. Obregon, S., and Colon, G., “Heterostructured Er³⁺ Doped BiVO₄ with Exceptional Photocatalytic Performance by Cooperative Electronic and Luminescence Sensitization Mechanism,” *Appl. Catal. B*, **158**, 242-249 (2014).
 11. Yu, J., Wang, W., Cheng, B., and Su, B. L., “Enhancement of Photocatalytic Activity of Mesoporous TiO₂ Powders by Hydrothermal Surface Fluorination Treatment,” *J. Phys. Chem. C*, **113**(16), 6743-6750 (2009).
 12. Fan, H. M., Jiang, T. F., Li, H. Y., Wang, D. D., Wang, L. L., Zhai, Z. L., He, D. Q., Wang, P., and Xie, T. F., “Effect of BiVO₄ Crystalline Phases on the Photoinduced Carriers Behavior and Photocatalytic Activity,” *J. Phys. Chem. C*, **116**(3), 2425-2430 (2012).
 13. Zhang, X., Ai, Z. H., Jia, F. L., Zhang, Z. Z., Fan, X. X., and Zou, Z. G., “Selective Synthesis and Visible-light Photocatalytic Activities of BiVO₄ with Different Crystalline Phases,” *Mater. Chem. Phys.*, **103**(1), 162-167 (2007).
 14. He, Z. Q., Shi, Y. Q., Gao, C., Wen, L. M., Chen, J. M., and Song, S., “BiOCl/BiVO₄ p-n Hetero-junction with Enhanced Photocatalytic Activity under Visible-light Irradiation,” *J. Phys. Chem. C*, **118**(1), 389-398 (2014).
 15. Jung, Y. S., Baek, S. H., Lim, K. T., Park, S. S., Lee, G. D., and Hong, S. S., “Synthesis of Ti-containing SBA-15 Materials and Studies on Their Photocatalytic Decomposition of Orange II,” *Catal. Today*, **131**, 437-443 (2008).