DOI: 10.13957/j.cnki.tcxb.2019.03.017

金属离子掺杂对BiVO4黄色颜料性能的影响

陶锐¹,江瑜华¹,刘华锋²,张小珍^{1,2},陈仁华²,常启兵^{1,2},汪永清^{1,2} (1.景德镇陶瓷大学材料科学与工程学院,江西景德镇 333403; 2.江西金环颜料有限公司,江西 宜春 336000)

摘 要:采用液相共沉淀法制备了Bi_{0.9}M_{0.1}VO₄ (M = Zn、Y、La、Sm)黄色颜料。采用测色分光光度计、X-射线衍射仪、扫描 电子显微镜、紫外/可见光反射光谱和红外光谱等分析手段研究了不同金属离子掺杂对BiVO₄基颜料的结构与呈色性能的影 响。结果表明,Zn²*掺杂未改变BiVO₄的单斜晶系结构,样品黄色度(b*)和颜色饱和度(C*)相对纯BiVO₄颜料明显提高,呈现 鲜艳的绿相黄色。La³*掺杂样品以单斜相为主,同时存在四方相,颜料b*值降低,呈现红相黄色。采用Y³*和Sm³*掺杂时,样 品完全由四方相组成,b*值显著降低,呈现淡黄色。Zn²*掺杂可减小颜料晶粒粒径和提高分散性,而La³⁺掺杂晶粒以片状结 构为主,团聚现象明显。

关键词:钒酸铋;黄色颜料;金属离子;掺杂;共沉淀法 图法分类号:TQ174.4 文献标识码:A

文章编号: 1000-2278(2019)03-0371-06

Effects of Metal Ions Doping on the Chromatic Performance of BiVO₄ Yellow Pigments

TAO Rui¹, JIANG Yuhua¹, LIU Huafeng², ZHANG Xiaozhen^{1,2}, CHEN Renhua²,

CHANG Qibing^{1,2}, WANG Yongqing^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333403, Jiangxi, China; 2. Jiangxi Jinhuan Pigments Co., Ltd., Yichun 336000, Jiangxi, China)

Abstract: Doped $Bi_{0.9}M_{0.1}VO_4$ (M = Zn, Y, La, Sm) yellow pigments were prepared by aqueous coprecipitation method. The influence of different metal ions doping on the phase structure, color performance and morphology of prepared $BiVO_4$ -based pigments was investigated by means of colorimetric spectrophotometer, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), ultraviolet/visible light reflectance spectroscopy and infrared spectroscopy analyses. Results show that the Zn^{2+} doped sample has the same monoclinic scheelite structure as the pure $BiVO_4$ pigment. The yellow hue (b*) and chroma (C*) of the sample were increased obviously with the doping of 10 mol% Zn^{2+} . The obtained pigment shows bright greenish yellow. The La³⁺ doped sample is mainly composed of monoclinic crystalline phase with minor tetragonal phase, and shows a hazy yellow with reduced b* value. With Y³⁺ and Sm³⁺ doping, the phase structure is completely changed to be tetragonal, which leads to faint yellow. The Zn^{2+} doping can reduce the grain size and improve the dispersity of pigment powder, while the La³⁺ doped sample mostly consists of plate particles with serious aggregation.

Key words: bismuth vanadate; yellow pigment; metal ion; doping; coprecipitation method

0 引言

钒酸铋(BiVO₄)是一种新型品质优良的无机黄色 颜料(简称铋黄),具有色泽鲜艳明亮、遮盖力强、 环境友好、耐候性好及独特的红外反射等性能优 点,成为传统含铅、铬、镉等有毒重金属元素的 铬黄(PbCrO₄)、镉黄(CdS)、锑黄(Sb₂O₅·2PbO)和铬 钛黄[TiO₂(Cr, Sb)]等黄色颜料的最有潜力的替代 品,在高档涂料、环保工程塑料着色、油墨、陶 瓷、搪瓷、玻璃等领域应用广泛^[1-2]。BiVO₄的可 见光性质强烈依赖于它的晶体结构。BiVO₄是多晶 型化合物,主要存在四方晶系白钨矿型(高温相)、 四方晶系锆石型和单斜晶系白钨矿型(褐钇铌矿型) 等晶型,其中只有单斜晶系BiVO₄可能呈现鲜明的

收稿日期: 2018–12–13。 修订日期: 2019–03–17。 基金项目: 国家自然科学基金(51772136); 江西省重点研发计划项 目(20181ACE50017); 江西省研究生创新项目。 通信联系人: 江瑜华(1981–), 女,硕士,讲师。

Received date:2018–12–13. Revised date:2019–03–17. Correspondent author:JIANG Yuhua(1981-), female, Master, Lecturer. E-mail:zhangxz05@126.com

黄色,适合作为无机黄色颜料的主晶相^[2-4]。ABO₄ 型单斜晶系白钨矿型晶体结构的A位和B位允许多 种金属离子替代^[2]。单斜晶系结构BiVO₄的发色是 由Bi 6s和O 2p杂化轨道(价带)和V 3d导带之间的电 荷转移跃迁所致,其颜色色调可通过在晶格中引 入掺杂金属离子进行调控^[5]。Wendusu等采用水热 法制备了Bi_{1-x}La_xVO₄(0 \leq x \leq 0.15)颜料,发现少 量La³⁺掺杂时(x \leq 0.1)可保持单斜结构晶相,且颜 料黄色度提高,这是由于掺杂减小了禁带宽度^[6]。 Sameera等采用Nb⁵⁺部分取代V⁵⁺或等量Y³⁺和Nb⁵⁺分 别取代Bi³⁺和V⁵⁺共掺时,也发现改变金属离子掺杂 量可调控禁带宽度和颜料呈色效果,且晶相组成随 着掺杂量提高从单斜相转变为四方相^[7-8]。

BiVO₄的制备方法主要有固相合成^[2-,8]、液相沉 淀法^[3-9]、水热合成^[3-11]、柠檬酸络合法^[7-12]、超声化 学合成^[13]和金属有机化合物热分解法等^[14]。不同的 制备方法对BiVO₄的晶体结构及其呈色性能有重要 影响,其中沉淀法制备BiVO₄颜料时可通过工艺条 件控制获得单斜晶系结构,是工业化生产中普遍 采用的方法,但颜料黄色度与铬黄、镉黄相比仍 存在一定差距。因此,本工作采用共沉淀法制备了 Bi³⁺位掺杂Zn²⁺、Y³⁺、La³⁺、Sm³⁺等不同金属离子的 BiVO₄基颜料,探讨了金属离子掺杂对制备的颜料 晶相结构、呈色性能和显微形貌等的影响,以期获 得呈色鲜艳的绿相黄颜料。

1 实验

1.1 样品制备

以分析纯的五水硝酸铋(Bi(NO₃)₃·5H₂O)、偏钒 酸铵(NH,VO,)、硝酸锌(Zn(NO,),·6H,O)、氧化钇 (Y₂O₃)、氧化镧(La₂O₃)、氧化钐(Sm₂O₃)为原料,按 照设定的配方组成Bi_{La}M_aO₄(M = Y、La、Sm、Zn 时, x = 0.10)称取相应的原料。首先将称量好的 Zn(NO₃),·6H,O或Y,O₃、La,O₃、Sm₂O₃等氧化物的一 种加入适量硝酸溶液中,不断搅拌,充分溶解后得 到掺杂离子溶液,再加入硝酸铋原料,不断搅拌使 原料充分溶解,得到混合离子溶液。同时将适量 蒸馏水加热至80℃,然后加入偏钒酸铵,不断搅 拌,直至充分溶解,然后加入适量浓氨水,得到偏 钒酸铵溶液。将硝酸铋溶液缓慢加入偏钒酸铵溶液 (加热保持80℃),不断搅拌混合均匀,并控制溶液 pH为6-7。继续搅拌在80 ℃恒温反应1 h,得到黄 色沉淀物。沉淀物采用减压抽滤洗涤,先用蒸馏水 洗涤2遍,再用无水乙醇洗涤1次,将洗涤物在电热 烘箱中,保温80℃干燥。将干燥后的粉体以5℃/min 升温至400℃并保温2h煅烧,然后自然冷却到室温, 得到颜料样品。为便于对比,采用同样方法制备了 纯的BiVO₄颜料样品。

1.2 样品表征

利用德国Bruker公司D8-Advance型X-射线衍射 仪(XRD)对颜料粉体进行物相分析,测试条件为: Cu靶Ka, λ = 0.154050 nm, 测试电压为40 KV, 测 试电流为40 mA,扫描步长为0.02°,扫描速度为 3°/min。采用国际照明委员会CIE-L*a*b*色度坐 标值定量表示颜料的颜色性能,其中L*为颜色的 明度(L*=0代表黑色,L*=100代表白色)、a*为 绿色(-)/红色(+)值、b*为蓝色(-)/黄色(+)值, a* 和b*的数值范围为-100-100。颜色浓度参数C*表示 颜色饱和度,参数h°表示色彩角,其中定义C*=[(a*)² + (b*)²1^{1/2}、h° = arctan (b*/a*)(对于黄色, h°范围为70-105°, 典型值为90°)。利用美国X-rite(爱色丽)公 司Ci7600型台式测色分光光度计测定颜料粉体的 L*a*b*色度参数和三刺激值X、Y、Z,并计算得 到C*和h°及CIE色度坐标(x, y)。利用测定的利用 美国珀金-埃尔默公司紫外-可见分光光度计测量 粉体在200-900 nm范围内漫反射光谱,并推算得 到样品的禁带宽度。具体推算过程为:根据样品 的紫外/可见光反射率R,用E=1240/波长作为横坐 标,由kubelka-Munk公式: $F(r) = (1 - R)^2/2R$,求 出F(r),用(F(r)*E)⁰⁵作为纵坐标作出的曲线图,外 推作切线, 切线在横坐标轴上的截距即为禁带宽 度。利用日本HITACHI 公司SU8010型扫描电子显 微镜(SEM)观察颜料粉体显微形貌。利用美国热电 集团产Nicolet 5700型傅里叶红外光谱仪(FT-IR), 通过KBr压片法,得到样品的红外反射光谱,测试 波数范围为400-4000 cm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 XRD物相分析

图1是不同金属离子掺杂得到的颜料样品的XRD 图谱。由图可见,未掺杂的样品只存在单斜相 BiVO₄,在20 = 18.67°、28.82°、30.55°、34.50°等 处对应单斜相的特征衍射峰(PDF#: 14-0688)。Bi 位引入Zn²⁺离子掺杂时,样品的特征峰位置和未掺 杂时完全一致,同样由单斜结构晶相组成,Zn²⁺ 完全固溶进入BiVO₄晶格。当采用Y³⁺和Sm³⁺离子掺 杂时,样品的XRD衍射峰均与四方相BiVO₄晶体结构 完全一致,未观察到其它晶相存在,在20 = 18.32°、



图1 不同金属离子掺杂的BiVO₄颜料样品的XRD图谱 Fig.1 XRD patterns of BiVO₄-based pigments doped with different metal ions

24.37°、32.68°、48.40°等处对应着四方晶系结构 BiVO₄特征衍射峰(PDF#: 14-0133),表明Y³⁺和 Sm³⁺离子也完全固溶进入BiVO₄,并使其晶体结构 由单斜相转变为四方相。以La³⁺离子掺杂时,虽然 样品主晶相为单斜相,但同时出现了明显的四方相 衍射峰,颜料样品为双相混合物,这不同于文献报 道的采用水热法制备10mol%La³⁺掺杂BiVO₄时得到 单斜结构晶相^[6]。BiVO₄的基本结构单元由[VO₄]四 面体和[BiO₄]十二面体构成,四方相和单斜相的结 构差异在于金属离子四面体的排布方式。四方相中 金属离子四面体相互连接,而单斜相中四面体相互 隔离^[8]。XRD分析表明,不同离子掺杂对共沉淀法 制备的BiVO₄颜料的物相组成有重要影响,获得单 斜晶系结构晶相是改善BiVO₄基颜料呈色性能的基 本要求,这也可从表1和图2所示结果得到证实。

2.2 色度分析

表1显示未掺杂和Zn²⁺、Y³⁺、La³⁺、Sm³⁺四种不 同金属离子掺杂得到的BiVO₄颜料样品的L*、a*、 b*颜色参数值。从表1可见,纯的BiVO₄颜料样品显 示出绿色调黄色,具有较高的明度值(L*值);引入



图2 不同金属离子掺杂BiVO₄颜料样品的色度图: (a)未掺杂, (b) Zn²⁺, (c) La³⁺, (d) Sm³⁺, (e) Y³⁺

Fig.2 Chromatic diagram of $BiVO_4$ pigments doped with different metal ions: (a) undoped, (b) Zn^{2+} , (c) La^{3+} , (d) Sm^{3+} , (e) Y^{3+}

Zn²⁺掺杂后,虽然样品的明度稍有降低,但绿色调 加强(a*的绝对值增大),黄色色度值(b*值)较未掺 杂时明显提高,显示出鲜艳的绿色调黄色,黄色 颜色饱和度C*和颜色角h°最高,颜料呈色性能得 到明显提升。采用La³⁺掺杂时,样品L^{*}、b*值与未 掺杂时相比都出现下降, a*值为正, 颜料为红相黄 色, 且明度最低。从表1还可见, Y³⁺和Sm³⁺掺杂的 样品,尽管L*值较高,但b*值大幅下降,C*值和 h°值相对较低。图2显示了对应样品的CIE色度图。 可见,未掺杂和Zn²⁺、La³⁺掺杂BiVO,颜料样品均位 于黄色区域,其中Zn²⁺掺杂样品色度最佳,相应的 CIE色度坐标为: x = 0.4359、y = 0.4974; 而Y³⁺和 Sm³⁺掺杂样品显示非常淡的黄色(靠近白色区域), 不适合作为黄色颜料。不同金属离子掺杂对BiVO 颜料呈色性能的影响,与其制备的颜料晶相结构 密切相关,未掺杂和Zn²⁺掺杂时,都可获得单斜晶 系结构晶相从而呈现较高的黄度值。四方晶系结构 BiVO₄一般显示很浅的黄色^[3]。La³⁺掺杂时,由于出 现部分四方相,使黄度值稍有下降,而Y³⁺和Sm³⁺

| Tab. 1 Colour parameters of BLVO ₄ pigments doped with different metal lons | | | | | |
|--|-------------------|------|------|-------|-------|
| Samples - | Colour parameters | | | | |
| | L* | a* | b* | C* | h° |
| Undoped | 90.2 | -1.0 | 83.8 | 83.81 | 90.68 |
| Zn-doped | 88.3 | -3.9 | 88.7 | 88.79 | 92.52 |
| Y-doped | 92.1 | -2.4 | 25.2 | 25.31 | 84.56 |
| La-doped | 84.0 | 1.2 | 81.4 | 81.41 | 89.16 |
| Sm-doped | 90.4 | -2.9 | 38.2 | 38.31 | 85.66 |

表1 不同金属离子掺杂BiVO₄颜料的色度参数



图3 不同並馬嵩士疹宗制奋的件面系外一可见尤及射图谱 Fig.3 UV-Visible reflection profiles of pure and doped BiVO₄ samples

掺杂样品,完全由四方结构晶相组成,导致黄度值 显著降低,颜料呈色性能最差。上述不同金属离子 掺杂对样品呈色性能的影响也可从图3所示的紫外 -可见光光谱分析得到进一步解释。

2.3 紫外-可见光光谱分析

图3(a)为纯的BiVO₄颜料和掺杂不同金属离子的 颜料样品的紫外一可见光漫反射谱图。从图中可 见,未掺杂和Zn²⁺、La³⁺掺杂的样品对490 nm以上 波长光呈现较强的反射峰,波长在460 nm左右的蓝 光的反射率非常低,蓝色的补色为黄色,从而使颜 料样品呈现黄色;而Y³⁺、Sm³⁺离子掺杂的样品在 400-490 nm波长范围内,对蓝光和部分波段紫光 反射率明显提高,同时它们的黄光反射率又相对降 低,导致观察到的颜料样品黄色色度明显下降,表 现出较低的b*值(见表1)。另外,从图中还可见, 未掺杂和Zn²⁺、La³⁺掺杂的样品的反射边缘非常陡 峭,这表明颜料的可见光响应是由价带到导带的直 接带隙引起的^[15]。

图3(b)显示了根据图3(a)中的反射率推导得到的 样品禁带宽度。可见,纯的BiVO₄的禁带宽度(E_g)为 2.46 eV,采用Zn²⁺和La³⁺掺杂时,E_g稍有降低,分别 为2.40 eV和2.42 eV,而Y³⁺和Sm³⁺掺杂的样品的E_g 相近,达到2.85 eV。一般认为BiVO₄的呈色机理 (部分可见光吸收)是由Bi 6s和O 2p杂化轨道组成 的价带和V 3d导带之间的电荷转移跃迁所致,离 子半径更小的Zn²⁺(74 pm)和La³⁺(116 pm)部分取代 Bi³⁺(117 pm),会在一定程度减小晶格常数,从而 提高Bi 6s和O 2p轨道杂化效应,使价带和导带间 禁带宽度减小^[6]。Y³⁺和Sm³⁺掺杂时,Y 4d和Sm 4f 轨道分别与导带V 3d、Bi 6p轨道混合在一起,额 外的轨道能级引入,可能使导带宽化,导致V 3d与价 带O 2p之间的相互作用减小,禁带宽度相应增加^[8]。 另外,Y³⁺、Sm³⁺及La³⁺掺杂时出现四方晶系结构, 也会在一定程度提高禁带宽度,这是由于四方相 BiVO₄中Bi 6s与O 2p之间不会形成杂化轨道^[9]。根 据能带理论分析也可知,物质的Eg < 1.7 eV时,颜 色为黑色; E_g在1.7-3 eV之间时,显色; E_g > 3 eV 时,物质颜色为白色。未掺杂和Zn、La离子掺杂 粉体的禁带宽度有较小的差别,粉体颜色较为接 近, E_g = 2.45附近,吸收蓝光,显黄色。而Y³⁺和 Sm³⁺掺杂的粉体禁带宽度明显提高,接近3 eV,颜 色偏白色。

2.4 SEM形貌分析

图4是纯的和不同金属离子掺杂BiVO 颜料粉体 样品的SEM图。从图4(a)可见,纯的BiVO。颜料粉 体由较为规则的椭圆形晶粒组成,晶粒粒径主要分 布100-200 nm之间,存在一些较小的团聚体。采 用不同金属离子掺杂后,粉体显微形貌发生明显变 化。Zn²⁺掺杂粉体主要由近似球形晶粒组成,晶粒 粒径减小至50-100 nm,粉体颗粒的分散性较好(图 4(b))。从图4(c)可见,采用La³⁺掺杂时,粉体颗粒 形状转变为片状结构,片径达到几百纳米,且分散 性较差,存在严重的团聚现象。Y³⁺掺杂粉体颗粒 形貌和尺寸与Zn²⁺掺杂粉体相近,但也存在一定程 度的团聚现象(图4(d))。而采用Sm³⁺掺杂时,粉体 主要由长度为200 nm左右的短柱状晶粒组成,颗粒 堆积较为疏松,分散性较好。对于颜料粉体,不同 的颗粒形貌对其应用性能有重要影响,如作为墨水 原料时,良好分散性和细小的近球形颗粒有助于提 高颜料颗粒在液体介质中的分散性和改善墨水的流 动性;而作为涂料时,片状结构有利于提高颜料颗 粒在基体表面的粘附力。

2.5 红外光谱分析

图5是未掺杂和Zn²⁺、La³⁺掺杂BiVO₄颜料样品的红



图4 不同金属离子掺杂的BiVO₄颜料粉体的SEM图 Fig.4 SEM images of pure and doped BiVO₄pigment powders

外分析光谱图,所有谱线均根据最大强度峰的峰值进行归一化处理。由图可见,在波数400-4000 cm⁻¹范围内,三种颜料粉体吸收峰的出峰位置相近,分别在波数为750 cm⁻¹、1638 cm⁻¹、3460 cm⁻¹附近有吸收振动峰。在750 cm⁻¹附近处出现的强的吸收振动峰属于钒酸铋的v₁(VO₄)和v₃(VO₄)的特征吸收峰,在1638 cm⁻¹和3460 cm⁻¹附近处出现的弱的吸收峰属于吸附水分子的伸缩振动和弯曲振动产生的峰。同时从图5可见,La³⁺掺杂样品相比未掺杂和Zn²⁺掺杂样品的钒酸铋特征峰出现发生了蓝移,即向高波数方向移动(从未掺杂时的750 cm⁻¹移至768 cm⁻¹);这可能由于La离子的掺杂改变了钒酸铋的平均晶格常数,对晶格振动产生影响。但是750 cm⁻¹附近的吸收振动峰都属于钒酸铋黄色颜料的特征吸收峰,与



色度、紫外分析结果相符合。

3 结论

采用液相共沉淀法分别制备了以10mol% Zn²⁺、 La³⁺、Y³⁺、Sm³⁺等离子部分取代Bi³⁺的BiVO。黄色颜 料。研究表明,不同金属离子掺杂对BiVO,颜料的 晶相结构、呈色性能(可见光吸收/反射性能)和显微 形貌有重要影响。未掺杂样品由单斜结构BiVO₄组 成, Zn²⁺掺杂不会改变颜料的晶相结构; 而La³⁺掺 杂样品除单斜结构主晶相外,还出现了四方结构晶 相; 但采用Y³⁺和Sm³⁺掺杂时, 样品完全由四方结 构晶相组成。与纯的BiVO₄相比, Zn²⁺掺杂后晶相 禁带宽度减小,使颜料样品的黄色度(b*)和颜色饱 和度(C*)明显提高, a*值(负数)绝对值增大, 绿色 调增强,呈现鲜艳的绿相黄色。La³⁺掺杂样品由于 存在四方相,导致b*值降低,呈现红相黄色;Y³⁺ 和Sm³⁺掺杂使BiVO₄的禁带宽度明显提高,b*值和 C*值显著降低,呈现淡黄色。不同金属离子掺杂 样品具有完全不同的显微形貌,Zn²⁺和Y³⁺掺杂可使 近似球形的BiVO。晶粒粒径明显减小, La³⁺掺杂晶 粒以片状结构为主, 而采用Sm³⁺掺杂时, 粉体主要 由短柱状晶粒组成。本工作制备的Zn²⁺掺杂BiVO₄ 颜料的L*、a*、b*值分别为88.3、-3.9、88.7,表 现出最佳的呈色效果,在涂料、油墨和塑料着色等 领域具有良好的应用前景。

参考文献:

[1]张萍, 张星辰, 次立杰, 等. 耐高温钒酸铋黄色颜料的制备[J]. 精细化工, 2007, 24(7): 706-709.

ZHANG P, ZHANG X C, CI L J, et al. Fine Chemicals, 2007, 24(7): 706–709.

- [2] SAMEERA S F, RAO P P, VINEETHA J, et al. Influence of (LiLa)_{1/2}MoO₄ substitution on the pigmentary properties of BiVO₄[J]. Dyes and Pigments, 2014, 104: 41–47.
- [3]VAN DER LINDEN E G, MALTA L F B, MEDEIROS M E. Evaluation of synthetic routes to pigmentary grade bismuth vanadate[J]. Dyes and Pigments, 2011, 90: 36–40.
- [4]TOKUNAGA S, KATO H, KUDO A. Selective preparation of monoclinic and tetragonal BiVO₄ with scheelite structure and their photocatalytic properties[J]. Chem Mater, 2001, 13: 4624–4628.
- [5]KUMARI L S, RAO P P, RADHAKRISHNAN A N P, et al. Brilliant yellow color and enhanced NIR reflectance of monoclinic BiVO₄ through distortion in VO₄³⁻ tetrahedra[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2013, 112(3): 134–43.
- [6]WENDUSU W, IKAWA K, MASUI T, et al. Novel environment–friendly yellow pigments based on (Bi, La)VO₄[J]. Chem Lett, 2011, 40: 792–794.
- [7]SAITHATHUL F S, PRABHAKAR R P, JAMES V, et al. Probing structural variation and multifunctionality in niobium doped bismuth vanadate materials[J]. Dalton Trans, 2014, 43(42): 15851–15860.

- [8]SAMEERA S F, RAO P P, KUMARI L S, et al. Potential NIR reflecting yellow pigments in (BiV)_{1-x}(YNb)_xO₄ solid solutions[J]. Chem Lett, 2013, 42(5): 521–523.
- [9]KUDO A, OMOYI K, KATO H. A novel aqueous process for preparation of crystal form– controlled and highly crystalline BiVO₄ powder from layered vanadates at room temperature and its photocatalytic and photophysical properties[J]. J Am Chem Soc,1999, 121: 11459–11467.
- [10]YU J, KUDO A. Hydrothermal synthesis of nanofibrous bismuth vanadate[J]. Chem Lett, 2005, 34(6): 850–851.
- [11]LIU J, WANG H, WANG S, et al. Hydrothermal preparation of BiVO₄ powders[J]. Mater Sci Eng B, 2003, 104(1–2): 36–39.
- [12]LU W, Yu J, ZHANG Y, et al. Synthesis and photocatalytic properties of BiVO₄ by a citric acid complexation process[J].
 Rare Metals, 2011, 30(1): 203–207
- [13]LIN Z, WANG W, LIU S, et al. A sonochemical route to visible–light–driven high–activity BiVO₄ photocatalyst[J]. J Mol Catal A–Chem, 2006, 252(1): 120–124.
- [14]GALEMBECK A, ALVES O L. BiVO₄ thin film preparation by metal organic decomposition[J]. Thin Solid Films, 2000, 365(1): 90–93.
- [15]KUMARI L S, GAYATHRI T H, SAMEERA S F. Y-doped Bi₂MoO₆ yellow pigments for the coloration of plastics[J]. J Am Ceram Soc, 2011, 94(2): 320–323.