文章编号：1004-0609(2013)08-2243-08

S 掺杂对 $FeVO_4$ 光催化材料结构及性能的影响

王 敏，栾海燕，余 萍，车寅生，牛 超，董 多

(沈阳理工大学 环境与化学工程学院，沈阳 110159)

摘 要：以玉米秸秆为模板，采用溶胶−凝胶法制备 S 掺杂 $FeVO_4$ 光催化剂，并通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、样品比表面积分析(BET)、X 射线光电子能谱分析(XPS)和紫外可见吸收光谱(UV-Vis)等测试手段，对样品进行表征。结果表明：S 掺杂前后光催化剂均为三斜型，掺杂后样品的表面形貌产生了变化，比表面积轻微增大；掺杂的 S 取代 $FeVO_4$ 晶格氧，生成更多的氧空位及 Fe^{2+}，同时增强样品的光吸收性能。在可见光照射下，通过光催化降解甲基橙溶液评价 S 掺杂对 $FeVO_4$ 光催化剂活性的影响，当 S 掺杂(摩尔比)为 6%时，$FeVO_4$ 对甲基橙溶液的脱色率较未掺杂前提高约 49%。

关键词：S 掺杂；$FeVO_4$；可见光光催化；溶胶−凝胶法

中图分类号：O643 **文献标志码**：A

Effect of S doping on structure and properties of $FeVO_4$ photocatalyst

WANG Min, LUAN Hai-yan, YU Ping, CHE Yin-sheng, NIU Chao，DONG Duo

(College of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

Abstract: S-doped $FeVO_4$ photocatalysts were successfully prepared by sol-gel method taking the corn stem as template and characterized with X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), specific surface area (BET), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and UV-vis absorption spectroscopy (UV-Vis). The results demonstrate that all the FVO or S/FVO photocatalysts consist of triclinic phase, S doping has great influence on morphology but little on specific surface area. XPS spectra show that S doping replaces the subsistent O, and S-Fe-O form. The photocatalytic activity was evaluated via visible-light by photocatalytic oxidation of methyl orange (MO). The results of photocatalytic degradation to methyl orange show that S doping can improve the photocatalytic activity and the MO decoloration rate is more 49% than that of pure $FeVO_4$ when S doping is 6%.

Key words: S-doping; $FeVO_4$; visible-light photocatalysis; sol-gel method

光催化技术在废水处理、空气净化和光化学电池等方面显示了广阔的应用前景，从而得到了广泛的关注[1−2]。近年来，从调控半导体光催化剂的能带结构出发，人们设计了许多新型可见光响应的光催化剂，如 $ZnWO_4$[3]、$BiVO_4$[4]和 Bi_2WO_6[5]等。其中，钒酸盐新型光催化剂近年来得到广泛关注，如 $BiVO_4$[6]、$FeVO_4$[7−9]和 $InVO_4$[10]等。$FeVO_4$ 为一种 n 型半导体[5]，具有较好的稳定性，且制备原料廉价，在可见光下对有机污染物有一定的降解能力。$FeVO_4$ 主要有 4 种晶型[6]：三斜型、正交型(Ⅰ)、正交型(Ⅱ)和单斜型。其中，三斜型在常压下制得，而其他 3 种晶型需要在高压条件下方能制得。本课题组采用液相沉淀法[7]和溶胶−凝胶法[8]分别制备 $FeVO_4$，研究发现其在可见光下均具有一定的光催化活性，且具有很好的沉降性，有利于从液体中分离并循环利用。为了进一步提高其活性，课题组以玉米秸秆为模板，制备出具有蜂窝状的

基金项目：国家自然科学青年基金资助项目(21207093)
收稿日期：2012-12-04；修订日期：2013-05-17
通信作者：王 敏，副教授，博士；电话：13352451281；E-mail: minwang62@msn.com

$FeVO_4$ 光催化剂，通过形貌调控提高其光催化活性，取得了一定效果[9]。

自 2001 年，ASAHI 等[11]报道了 N 掺杂 TiO_2 后，非金属离子掺杂光催化在学术界得到了广泛的关注，是一种提高光催化剂活性的有效方法。目前，文献报道有 F[12]、N、S、B[13]等掺杂，其中，S 掺杂是一种有效的缩小半导体带隙的方法。UMEBAYASHI 等[14−15]通过煅烧 TiS_2 的方法制备了 S 掺杂 TiO_2 样品，也实现了缩小带隙的目的。王智宇等[16]采用水热法原位制备了 S 掺杂 TiO_2，S 掺杂有效拓展 TiO_2 吸收光谱至可见光区，使其在可见光范围内具有明显的光催化性。王玉萍等[17]采用改进的溶胶−凝胶法制备 S-TiO_2，研究发现掺杂 S 后 TiO_2 禁带宽度明显降低，活性得到很好的提高。周武艺等[18]采用酸催化溶胶−凝胶法制备了 S 掺杂 TiO_2 粉末，发现在热处理过程中 S 由 S^{2-} 被氧化为 S^{4+}并进入 TiO_2 晶格中取代部分 Ti^{4+}位，导致晶格畸变，带隙变窄，从而导致对光的吸收发生了向可见光区移动。

基于这些报道，认为 S 掺杂是一种扩展氧化物材料可见光性能的简便有效的方法。也有研究认为，掺杂非金属元素能够满足提高光催化剂可见光吸收活性并能长期稳定的需要，认为位于元素周期表中元素 O 周围的非金属元素 C、N、P、F 和 S 等可以作为光催化剂的掺杂元素而改善其对可见光响应。其中，C、N、P 和 F 元素大都是以负价元素掺杂到晶格中，取代部分的 O 元素，而 S 元素是多价元素(S^{2+}、S^{4+}和 S^{6+})，采用不同的掺杂手段，S 在光催化剂晶格中化学状态不同，掺杂机制也不同[19−20]。

目前，S 掺杂大都限于 TiO_2，用于钒酸盐光催化剂的掺杂改性，国内外尚未见相关报道。因此本课题组以玉米秸秆为模板，采用溶胶−凝胶法制备 S 掺杂 $FeVO_4$ 光催化剂。并借助 SEM、BET、XPS、XRD 和 UV-Vis 等手段对其进行表征，系统研究 S 掺杂对 $FeVO_4$ 中各元素化学价态、晶相结构、表面形貌、光吸收性能等及可见光光催化活性的影响。

1 实验

1.1 实验试剂

实验试剂如下：甲基橙($C_{14}H_{14}N_3O_3SNa$)、偏钒酸铵(NH_4VO_3)、九水硝酸铁($Fe(VO_3)_3·9H_2O$)、一水柠檬酸($C_6H_8O_7·H_2O$)、氨水($NH_3·H_2O$)、稀盐酸(HCl)、硫脲(H_2NCSNH_2)和过氧化氢(H_2O_2)，均为国产分析纯。

1.2 S 掺杂 $FeVO_4$ 光催化剂的制备

本研究采用溶胶凝−胶法制备 S 掺杂 $FeVO_4$ 光催化剂。称取 1.169 8 g NH_4VO_3 放入 400 mL 的烧杯中加热(80 ℃)搅拌至溶解后加入柠檬酸(4.202 8 g)；称取 4.04 g $Fe(NO_3)_3·9H_2O$ 放入另一 400 mL 烧杯中，用玻璃棒搅拌溶解后加入柠檬酸(4.202 8 g)搅拌至完全溶解；将 $Fe(NO_3)_3·9H_2O$+柠檬酸混合液缓慢加入到 NH_4VO_3+柠檬酸混合溶液中，并加入不同量的硫脲(n(S)/n(Fe)分别为 2%、4%、6%、8%和 10%)，搅拌均匀，用稀氨水调节 pH 至 6.5 左右，于 80 ℃下加热搅拌使其蒸发，直至形成一定黏度的溶胶−凝胶；然后将预处理过的玉米秸秆(玉米秸秆切成薄片，用配制好的稀盐酸浸泡数日，用蒸馏水反复洗涤至硝酸银检验无沉淀为止)放入溶胶−凝胶中，抽真空(15 min)，然后取出附有凝胶的秸秆于 80 ℃干燥箱中干燥，烘干样品放入马弗炉中以 5 ℃/min 升温至 500 ℃下煅烧 5 h，即得到系列以秸秆为模板的 S 掺杂 $FeVO_4$ 样品。根据 S 掺杂量的不同，样品分别记为 FVO、FVO-2S、FVO-4S、FVO-6S、FVO-8S 和 FVO-10S。

1.3 样品的表征

采用日本理学 D/max−RB 12 kW 转靶 X 射线衍射仪测定衍射强度，Cu K_α 辐射，λ=0.154 056 nm，扫描范围为 10°~80°；采用 S−3400N 扫描电子显微镜观察催化剂的表面形貌；采用英国 VG 公司 MULTILAB2000 型 X 射线光电子能谱仪对催化剂表面元素的化合价进行分析，以本体的污染碳 C1s 结合能(284.6 eV)为标准，对样品进行核电校正，从而确定元素的结合能；采用北京金埃谱公司生产的 F-Sorb3400 比表面积及孔径分析测试仪进行测定和分析；紫外可见漫反射(DRS)采用日本 Hitach 1800 紫外−可见吸收光谱仪，积分球，$BaSO_4$ 为背底，扫描速度为 200 nm/min。

1.4 光催化活性测试

向 250 mL 烧杯中加入 50 mL 浓度为 10 mg/L 的甲基橙溶液和 0.05 g 催化剂样品以及 0.1 mL 浓度为 10%的 H_2O_2。先避光磁力搅拌 30 min，以建立吸附−脱附平衡及暗态反应平衡。磁力搅拌使催化剂在甲基橙溶液中呈悬浮状态。采用 250 W 卤钨灯为可见光源进行光催化降解试验，灯距 14 cm，且在光源下放置一片滤波片，仅使 λ>400 nm 的可见光通过，以保证光催化反应是在可见光下进行。在实验过程中不断磁力搅拌，每隔 20 min 取样一次，静置片刻，取其上层清液用 d 45 μm 滤膜过滤后在紫外−可见分光光度仪上测其吸光度(λ_{max}=464 nm)，根据吸光度计算甲基橙

的脱色率 D(%)。

2　结果及分析

2.1　SEM 和 BET 分析

图 1 所示为秸秆、FVO、FVO-6S 和 FVO-8S 样品的 SEM 像。由图 1 可以看出，掺杂前后 $FeVO_4$ 均复制了玉米秸秆类似于蜂窝状的形貌。对其进一步提高放大倍数可以看出，掺杂后蜂窝状的壁面形貌发生了改变，FVO 样品蜂窝状壁面上的蜂窝孔分布密，孔直径小，孔的深度较浅，且组成壁面的颗粒粒径较大；FVO-6S 样品的蜂窝状明显，颗粒间堆积成一种蓬松和蜂窝状态，并有较多孔穴，蜂窝孔直径增大且其孔深明显变浅，且组成壁面的颗粒粒径明显减小；但当 S 掺杂量到 8%时，其蜂窝状几乎完全被破坏，组成壁

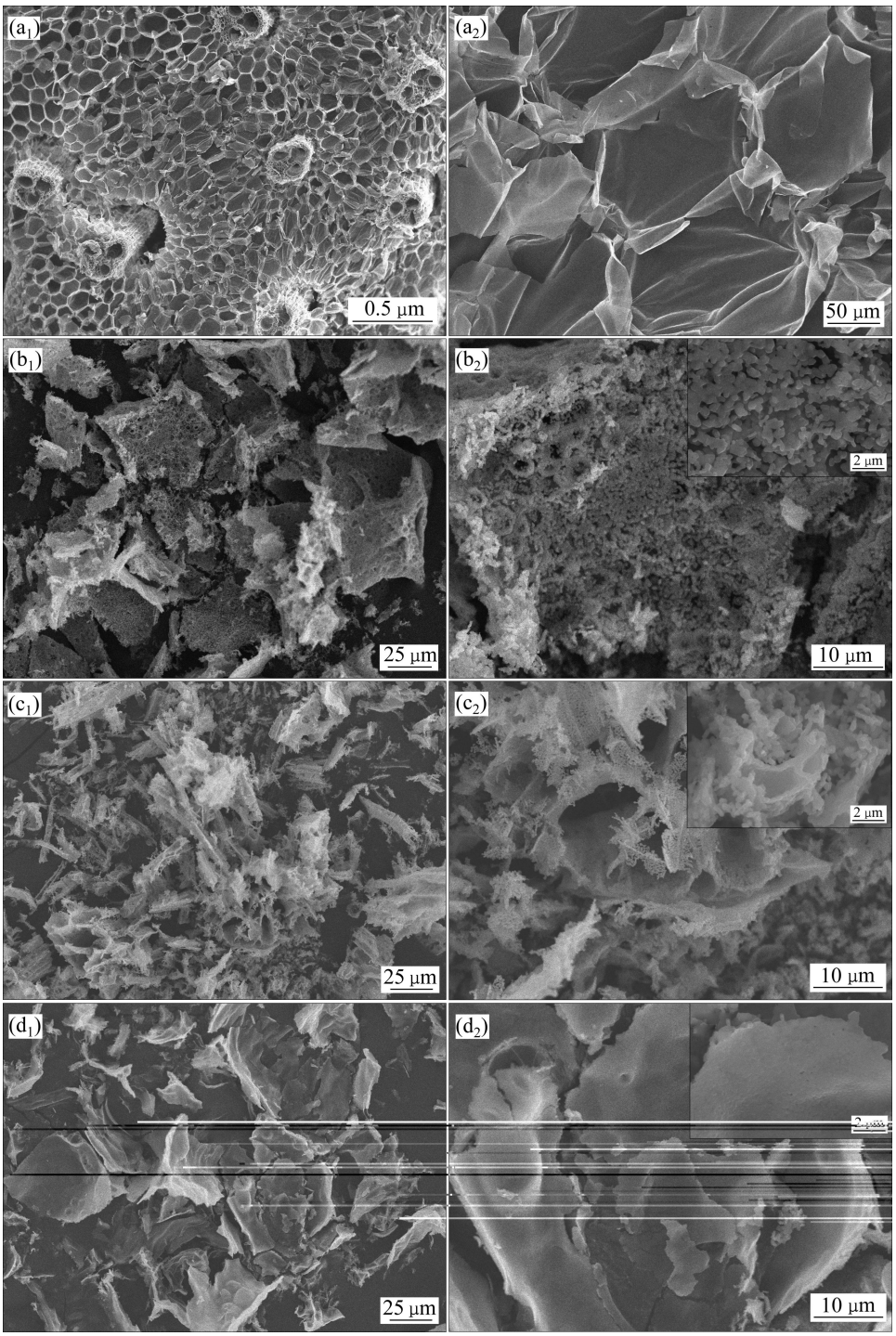

图 1　秸秆、FVO、FVO-6S 和 FVO-8S 的 SEM 像

Fig. 1　SEM images of corn stem((a_1), (a_2)), FVO((b_1), (b_2)), FVO-6S((c_1), (c_2)) and FVO-8S((d_1), (d_2))

面的颗粒之间堆积密实。

此外，实验测得 FVO、FVO-2S、FVO-4S、FVO-6S、FVO-8S 和 FVO-10S 的比表面积分别为 0.71、0.82、1.54、1.70、1.45 和 1.32 m^2/g，说明掺杂 S 后样品的比表面积有所增大。对掺杂前后样品对甲基橙的初始暗吸附进行了测定，FVO、FVO-2S、FVO-4S、FVO-6S、FVO-8S 和 FVO-10S 样品的初始暗吸附率分别为 18.7%、18.6%、25.5%、33.3%、15.1%和 14.1%，说明当 S 掺杂量小于 6%时，对甲基橙的初始吸附率随着掺杂量提高，但当 S 掺杂量为 8%和 10%时，其吸附率却有所下降。

2.2 XPS 分析

图 2 所示为 FVO 和 FVO-6S 样品的 XPS 全谱图。从图 2 可以看出，两个样品中均出现 4 个特征峰，分别是 C 1s、Fe 2p、V 2p 和 O 1s。C1s 峰对应于碳氢化合物中的 C—H 和 C—C 键，来自 XPS 仪器油和空气中的污染物[21]。而 FVO-6S 样品则在 162 eV 左右出现 S2p 峰。

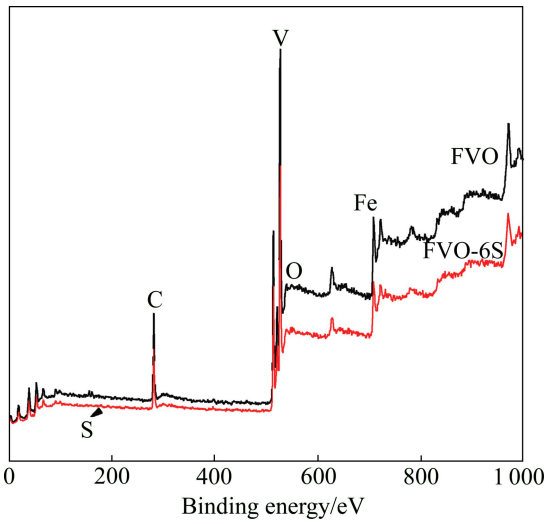

图 2 FVO 和 FVO-6S 样品的 XPS 全谱图

Fig. 2 XPS survey spectra of FVO and FVO-6S samples

采用 XPSPEAK 软件进行分峰拟合，分峰拟合采用高斯/劳伦特斯方程最小均方差 Shirley 消背底方法，定点(峰谱位置)、定数(谱峰数目)对样品的 V 2p、Fe 2p、O 1s 及 S 2p 谱进行拟合，结果见图 3。

图 3(a)为 S 的高分辨图，S 2p 的结合能为 162.14 eV。说明掺杂的 S 主要以 S^{2-}形式存在。且由于 VS 中 S 的结合能 163.5 eV[22]，FeS_2 中 S 的结合能为 161.7 eV[22]，FeS 中 S 的结合能为 160.8~161.4 eV[22]，因此，162.14 eV 的特征峰应归于 S 取代 $FeVO_4$ 中部分晶格氧，以 S—Fe 或 S—V 键形式存在。

由图 3(b)和(c)可知，掺杂 S 前后，V $2p_{3/2}$ 的结合能分别为 516.90 和 516.76 eV，与文献[19]报道的 V^{5+} 的结合能(在 517.28 eV 附近)相吻合，说明掺杂前后 V $2p_{3/2}$ 结合能变化较小，且 V 均以 V^{5+}存在。

图 3(d)和(e)所示分别为 FVO 和 FVO-6S 的 Fe 2p 高分辨图。FVO 样品分别在 E_b=710.88 eV 和 712.25 eV，FVO-6S 样品分别在 710.65 eV 和 712.05 eV 出现 Fe2p 的不对称峰，分别归属为 Fe^{2+}和 Fe^{3+}，与文献[19]报道的 Fe^{2+}(708~710 eV)和 Fe^{3+}(在 710~711 eV 附近)的结合能相吻合，根据拟合结果算出，$n(Fe^{2+})/n(Fe)^{3+}$ 由掺杂前 0.64 变为 0.78，可以看出，掺杂 S 后，Fe^{2+} 含量增加，这意味着晶格中将有更多的氧空位产生[23]。

采用同样方法对 O 1s 谱线进行了拟合，结果见图 3(f)和(g)。结果表明：掺杂前后样品的拟合谱中均存在两个不对称峰，其中未掺杂样品的电子结合能分别为 529.61 eV 和 530.11 eV；掺杂 S 后，拟合谱中存在两个峰，电子结合能分别为 529.47 eV 和 530.11 eV，与文献[24]报道的晶格氧和吸附氧相一致。经计算，掺杂前后样品中吸附氧与晶格氧之比分别为 0.47 和 0.68。说明掺杂后样品中晶格氧减少，表面氧空位增多，与前述 Fe 2p 分析结果相吻合。

2.3 XRD 分析

图 4 所示为不同 S 掺杂量及未掺杂的 $FeVO_4$ 光催化剂的 XRD 谱。从图 4 可以看出：所有样品均为三斜型 $FeVO_4$，其特征峰与标准(JCPDS 38−1372)卡吻合。通过 Scherrer 公式，根据晶面(−220)计算，S 掺杂量为 0、2%、4%、6%、8%和 10%时，$FeVO_4$ 晶粒尺寸分别为 79.78、77.77、76.03、73.32、77.57 和 77.57 nm。

由图 4 可以看出，当 S 掺杂量小于 6%时，随着掺杂量增多，样品的晶体粒径逐渐减小；且 S 掺杂量为 6%时，样品晶粒粒径最小；但当 S 掺杂量为 8%和 10%时，样品的晶粒粒径稍微增大，这可能是表面或存在于晶粒界面的硫离子易起到桥键作用，加快晶粒的聚合，导致晶粒增大[25]。掺杂量较小时，可能掺杂的 S 主要以 S^{6+}形式存在[25]，取代 Fe^{3+}或(和)Bi^{3+}。而 S^{6+}的半径较小(0.037 nm)，小于 Fe^{3+}(0.064 nm)和 Bi^{3+}(0.120 nm)的，因此，使得晶体粒径减小。此外，所有掺杂样品中均未检测到 S 及其化合物相，分析可能是由于掺杂量少，超过仪器检测限，生成 S 的化合物未能检测出。另一种原因是可能掺杂的 S 均匀分布于其晶格体系中。

2.4　UV-Vis 分析

光催化剂在可见光区的吸收范围和强度是决定其可见光活性的重要因素之一。纯 $FeVO_4$ 和 S 掺杂 $FeVO_4$ 系列样品的 UV-Vis 吸收光谱见图 5。

由图 5 可知，当 S 掺杂量小于 6%时，样品的光吸收强度随着掺杂量增加而增强，且逐渐红移；当掺

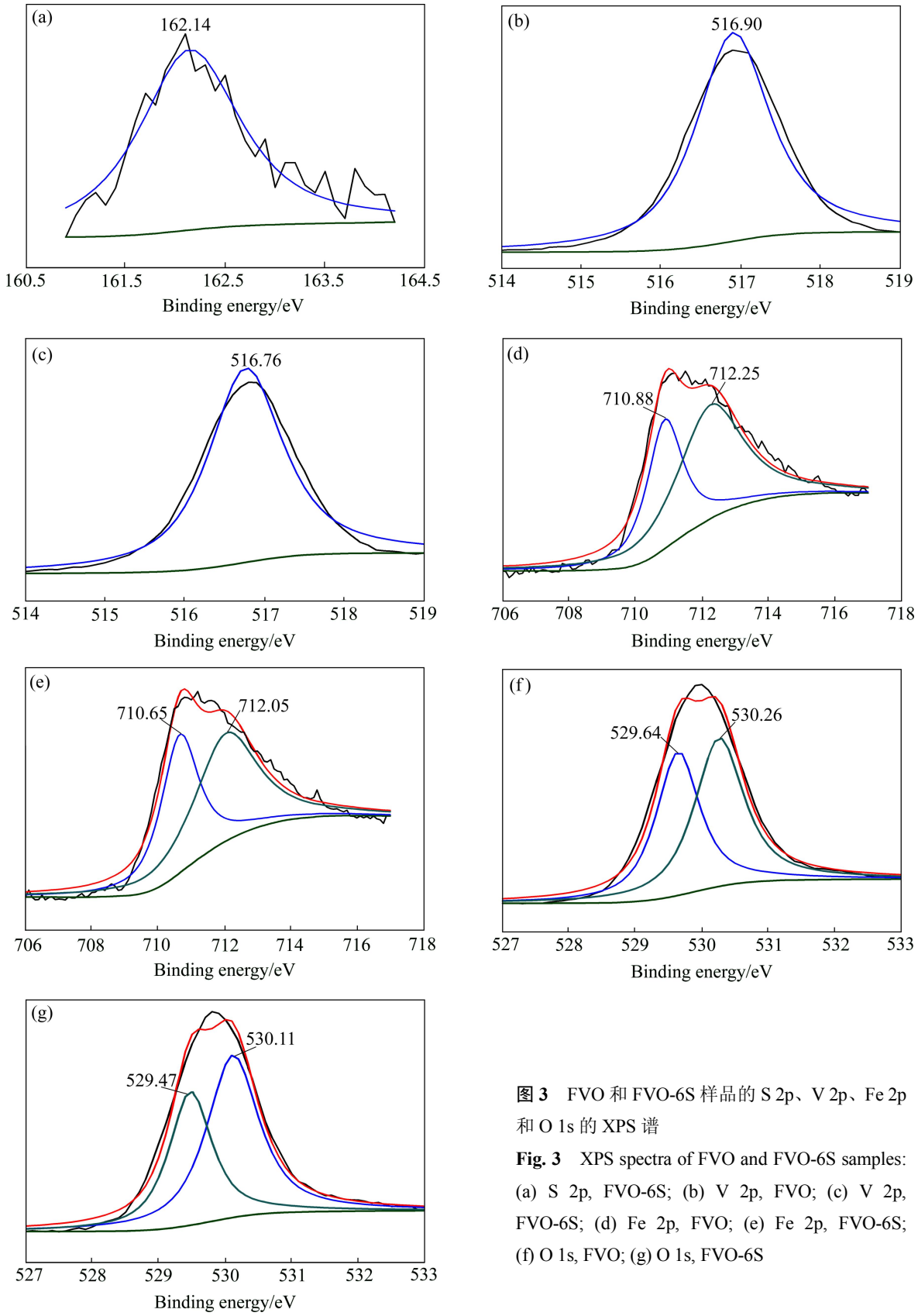

图 3　FVO 和 FVO-6S 样品的 S 2p、V 2p、Fe 2p 和 O 1s 的 XPS 谱

Fig. 3　XPS spectra of FVO and FVO-6S samples: (a) S 2p, FVO-6S; (b) V 2p, FVO; (c) V 2p, FVO-6S; (d) Fe 2p, FVO; (e) Fe 2p, FVO-6S; (f) O 1s, FVO; (g) O 1s, FVO-6S

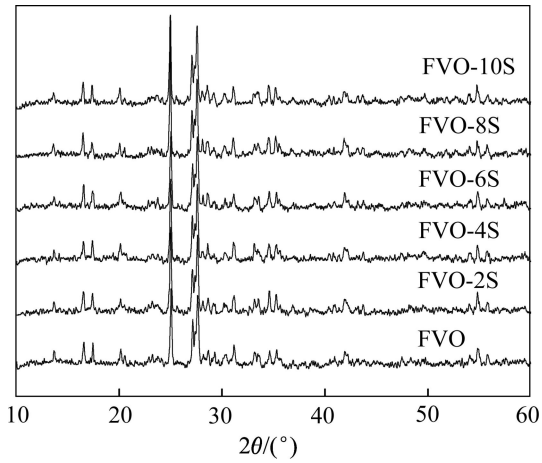

图 4 光催化剂的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of photocatalysts

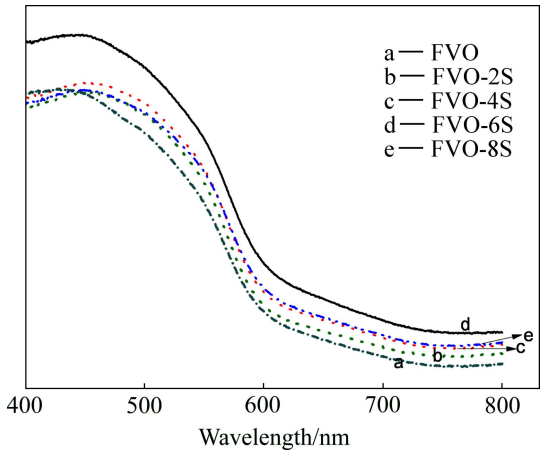

图 5 不同 S 含量 $FeVO_4$ 样品的 UV-Vis 谱

Fig. 5 UV-Vis spectra of $FeVO_4$ samples with different S contents

杂量大于 6%时，光吸收强度有所下降。根据公式 E_g= 1 240/λ_g(其中：E_g 和 λ_g 分别表示材料的带隙 eV 和其吸收光谱线边延长线与横轴交点处的波长(nm))，计算出 FVO、FVO-2S、FVO-4S、FVO-6S 和 FVO-8 系列样品带隙分别为 1.98、1.98、1.94、1.91 和 1.94 eV。分析可能是由于 S 的最外层电子结构为 $3s^23p^4$，3p 价带引入到 $FeVO_4$ 的价带中，形成掺杂能级，从而使 $FeVO_4$ 带隙变窄，从而更利于电子的跃迁，表面电子更容易转移到吸附氧分子。S 3p 与 O 2p、Fe 2p 态杂化而使导带位置下移、价带位置上移及价带宽化，从而导致 $FeVO_4$ 的禁带宽度变窄、光吸收曲线红移到可见光区。

2.5 S 掺杂 $FeVO_4$ 光催化活性

本文作者以甲基橙溶液光催化降解为探针反应，考察所制备的 S 掺杂 $FeVO_4$ 样品在可见光下的光催化活性。不同 S 掺杂量的 $FeVO_4$ 催化剂活性如图 6 所示。从图 6 可以看出，光照 100 min 后，纯 $FeVO_4$ 对甲基橙的脱色率为 8.7%，说明 $FeVO_4$ 的可见光活性较低。当掺杂不同量 S 后，样品对甲基橙的脱色率均有不同程度的提高，当掺杂量低于 6%时，样品的活性随着掺杂量的增加而逐渐提高；当掺杂量为 6%时，光催化剂的脱色效果最好，光照 100 min 后，对甲基橙的脱色率达到 58%，比纯 $FeVO_4$ 提高了约 49%。而继续增加掺杂量时，活性又逐渐下降，说明 S 掺杂也存在一个最佳掺杂量。

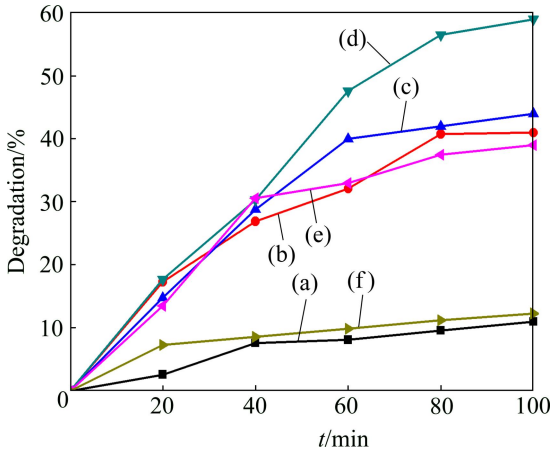

图 6 不同 S 掺杂量 $FeVO_4$ 的光催化活性

Fig. 6 Photocatalytic activity of S-doped $FeVO_4$ with different amounts of S doping: (a) FVO; (b) FVO-2S; (c) FVO-4S; (d) FVO-6S; (e) FVO-8S; (f) FVO-10S

活性提高的主要原因：首先，适量掺杂提高了样品的比表面积，增大了样品对甲基橙溶液的初始暗吸附率。样品的光催化活性与初始吸附率变化规律一致。由于光催化反应主要发生在光催化剂表面，所以适当提高其初始吸附能力有利于光催化活性的提高。其次，由前述表征结果分析可知，S 掺杂进入晶格中，取代了晶格氧，在晶格中生成更多的氧空位，而氧空位也是影响光催化活性的重要因素，它是光生电子的俘获中心，有效抑制光生电子和空穴的复合，提高量子效率；而且，氧空位能促进 O_2 的吸附，有利于俘获的光生电子与吸附氧结合生成 $O_2^{-}\cdot$，从而提高光催化活性[26]。第三，由于掺杂后样品中 Fe^{2+}增多，更多的 Fe^{2+}捕获更多的电子，从而抑制光生电子和空穴的复合，提高光催化效率。最后，由图 5 和 6 可知，各样品光催化活性的变化规律与样品光吸收性能变化规律一致。分析可能是由于掺杂进入晶格中的 S 3p 与 O 2p、Fe 2p 态杂化而使导带位置下移、价带位置上移及价带

宽化，从而导致 $FeVO_4$ 的禁带宽度变窄、光吸收曲线红移到可见光区，从而提高了光催化活性。

但当掺杂量高于 6%时，样品活性下降则主要是 S 掺杂量过多时，会形成新的电子空穴复合中心，以及掺杂过量的 S 在颗粒表面占据活性位所致。

3　结论

1) 以偏钒酸铵和硝酸铁为原料、硫脲 H_2NCSNH_2 为掺杂 S 源、玉米秸秆为模板，采用溶胶−凝胶法成功制备 S 掺杂 $FeVO_4$ 光催化剂。S 掺杂前后，均为三斜型 $FeVO_4$，S 掺杂取代 $FeVO_4$ 中部分晶格中 O，以 S—Fe 或 S—V 键存在。生成了更多的 Fe^{2+}和氧空位，同时增强了 $FeVO_4$ 的可见光吸收能力，降低带隙。S 掺杂后，样品的比表面积有所提高，其初始吸附能力较掺杂前有所提高。

2) S 掺杂能有效提高 $FeVO_4$ 光催化活性，且存在最佳掺杂量。在最佳掺杂量(摩尔比)6%时，可见光照射 100 min，对甲基橙的脱色率约 58%，较未掺杂提高了 49%左右。

3) S 掺杂提高 $FeVO_4$ 光催化活性的原因如下：首先掺杂增大了其比表面积；其次，掺杂使 $FeVO_4$ 晶格中更多的 Fe^{2+}和氧空位生成；第三，掺杂 S 后 $FeVO_4$ 对光吸收能力增强。

REFERENCES

[1] WU Ling, YU J C, FU Xian-zhi. Characterization and photocatalytic mechanism of nanosized CdS coupled TiO_2 nanocrystals under visible light irradiation[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006, 244(1/2): 25−32.

[2] GUO Jia, ZHU Yi, ZHANG Yuan-ming, LI Ming-yu, YANG Jun. Hydrothermal synthesis and visible-light photocatalytic properties of $BiVO_4$ with different structures and morphologies[J]. Journal of Inorganic Materials, 2012, 27(1): 26−32.

[3] WU Yan, ZHANG Shi-cheng, ZHANG Li-wu, ZHU Yong-fa. Photocatalytic activity of nanosized $ZnWO_4$ prepared by the sol-gel method[J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2007, 23(4): 465−468.

[4] 索　静, 柳丽芬, 杨凤林. 负载型 Cu-$BiVO_4$ 复合光催化剂的制备及可见光降解气相甲苯[J]. 催化学报, 2009, 30(4): 323−327.
SHUO Jing, LIU Li-feng, YANG Feng-lin. Preparation of supported Cu-$BiVO_4$ photocatalyst and its application in oxidative removal of toluene in air[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2009, 30(4): 323−327.

[5] TIAN Yu, ZHANG Li-de, ZHANG Jun-xi. A superior visible light-driven photocatalyst: Europium-doped bismuth tungstate hierarchical microspheres[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 53(1): 24−28.

[6] ZHANG Ai-ping, ZHANG Jin-zhi. Study on synthesis and photocatalytic activity of Cu, Ag, Au doped $BiVO_4$ photocatalysts[J]. Journal of Molecular Catalysis, 2010, 24(1): 51−56.

[7] 王　敏, 王里奥, 张文杰. 液相沉淀法制备 $FeVO_4$ 新型可见光催化剂及其性能研究[J]. 材料导报, 2009, 44(8): 24−27.
WANG Min, WANG Li-ao, ZHANG Wen-jie. Synthesis by liquid phase precipitation and photocatalytic property of $FeVO_4$ novel visible light photocatalyst[J]. Materials Review, 2009, 44(8): 24−27.

[8] WANG Min, LUAN Hai-yan. Synthesis and photocatalytic property of $FeVO_4$ photocatalyst by sol-gel method[J]. Advanced Materials Research, 2011, 328/330: 1507−1511.

[9] 王　敏, 王里奥, 贺　健, 张　东, 张文杰. Cu 掺杂 $FeVO_4$ 光催化剂的制备及其光催化性能[J]. 材料科学与工艺, 2010, 18(5): 670−674.
WANG Min, WANG Li-ao, HUO Jian, ZHANG Dong, ZHANG Wen-jie. Synthesis and photocatalytic property of Cu doped $FeVO_4$ photocatalyst[J]. Materials Science and Technology, 2010, 18(5): 670−674.

[10] 胥利先, 桑丽霞, 马重芳, 鹿院卫, 王　峰, 李群伟, 戴洪兴, 何　洪, 孙继红. 介孔 $InVO_4$ 光催化剂的合成及其光催化分解水的性能[J]. 催化学报, 2006, 27: 100−103.
XU Li-xian, SANG Li-xia, MA Chong-fang, LU Yuan-wei, WANG Feng, LI Qun-wei, DAI Hong-xing, HE Hong, SUN Ji-hong. Preparation of mesoporous $InVO_4$ photocatalyst and its photocatalytic performance for water splitting[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2006, 27: 100−103.

[11] ASAHI R, MORIKAWA T, OHWAKI T, AOKI K, TAAGA Y. Visible-light photocalysis in nitrogen-doped titanium oxides[J]. Science, 2001, 293 (5528): 269−271.

[12] YAN Yan, SUN Shao-fang, SONG Yang, YAN Xu, GUAN Wei-sheng, LIU Xin-lin, SHI Wei-dong. Microwave-assisted in situ synthesis of reduced graphene oxide-BiVO4 composite photocatalysts and their enhanced photocatalytic performance for the degradation of ciprofloxacin[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 250/251: 106−114.

[13] ZALESKA A, SOBCZAK J W, GRABOWSKA E, HUPKA J. Preparation and photocatalytic activity of boron-modified TiO_2 under UV and visible light[J]. Applied Catalysis B: Environment, 2008, 78: 92−100.

[14] UMEBAYASHI T, YAMAKI T, ITOH H. Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping[J]. Applied Physics Letter, 2002, 81: 454−456.

[15] UMEBAYASHI T, YAMAKI T, TANAKA S. Visible light

induced degradation of methylene blue on S-doped TiO_2[J]. Chemistry Letter, 2003, 32(4): 330−331.

[16] 王智宇, 赵 彬, 祖胜男, 樊先平, 钱国栋. S 掺杂 TiO_2 催化剂的合成及其光催化性能[J]. 武汉理工大学学报, 2008, 30(7): 1−4.
WANG Zhi-yu, ZHAO Bin, ZU Sheng-nan, FAN Xian-ping, QIAN Guo-dong. Synthesis and photocatalysis properties of sulfur doped nanocrystalline TiO_2 photocatalyst[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2008, 30(7): 1−4.

[17] 王玉萍, 曹金丽, 彭盘英. S 掺杂形式对 TiO_2 基光催化剂结构和性能的影响[J]. 无机化学学报, 2009, 25(11): 2010−2015.
WANG Yu-ping, CAO Jin-li, PENG Pan-ying. The effect of S-doping methods on structure and activity of TiO_2 based photocatalyst[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2009, 25(11): 2010−2015.

[18] 周武艺, 曹庆云, 唐绍裘, 罗 颖. 硫掺杂对纳米 TiO_2 的结构相变及可见光催化活性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(7): 1233−1238.
ZHOU Wu-yi, CAO Qin-yun, TANG Shao-qiu, LUO Yin. Effects of sulfur doping on structure phase transformation and visible-light photocatalytic activity of nano-TiO_2[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(7): 1233−1238.

[19] LIU Shou-xin, CHEN Xiao-yun. A visible light response TiO_2 photocatalyst realization by cationic S-doping and its application for phenol degradation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 152: 48−55.

[20] HAMADANIAN M, REISI-VANANI A, MAJEDI A. Preparation and characterization of S-doped TiO_2 nanoparticles: Effect of calcinations temperature and evaluation of photocatalytic activity[J]. Materials and Chemistry Physics, 2009, 116: 376−382.

[21] LI Yue-xiang, MA Gang-feng, PENG Shao-qin, LU Gong-xuan, LI Shu-ben. Boron and nitrogen co-doped titania with enhanced visible-light photocatalytic acitivity for hydrogen evolution[J]. Applied Surface Science, 2008, 254: 6831−6836.

[22] WAGNER C D, RIGGS W M, DAVIS L E. Handbook of X-ray photoelctroscopy[M]. Eden Prairie, M N: Perking-Elmer Corp, Physical Electronics Division, 1979.

[23] WANG Min, LIU Qiong, QIANG Chen-zhi. Characterization and photocatalytic activity of $FeVO_4$ photocatalysts synthesized via a surfactant-assisted sol-gel method[J]. Aadvanced Materials Research, 2011, 197/198: 926−930.

[24] GE Lei, CUI Li-shan. Peparation and photocatalytic performance of novel palladium oxide/$BiVO_4$ visible light induced composite photocatalysts[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2008, 36: 320−324.

[25] HAN Zhi-zhong, PAN Hai-bo, SHEN Shui-fa, LI Shi-yun. Structure and characteristics of adsorption and desorption for S-doped TiO_2 as an oxygen sensor[J]. Journal of Functional Materials and Devices, 2008, 14(4): 780−786.

[26] PERIYAT P, BAIJU K V, MUKUNDAN P, PILLAI P K, WARRIER K G K. High temperature stable mesoporous anatase TiO_2 photocatalyst achieved by silica addition[J]. Appllied Catalysis A: General, 2008, 349: 13−19.

(编辑 李艳红)