

铋系化合物光电催化性能研究进展



王妍¹, 杜淑贤¹, 朱豪¹, 周健¹, 次立杰^{1,*}, 齐跃甫^{2,*}

¹ 石家庄学院化工学院石家庄市低碳能源材料重点实验室, 河北石家庄 050035

² 河北腾辉安全评价咨询有限公司, 河北石家庄 050035

摘要: 工业废水处理是现代社会环境污染中急需解决的重要问题之一, 因此, 开发高效、环保的新型污水处理材料具有重要意义。铋系半导体材料是近年来广受关注的一类新型光电催化材料, 因其具有独特的晶体结构和合适的禁带宽度, 表现出了良好的可见光电催化性能, 作为一种新型的半导体材料有着极好的发展前景, 在治污领域有巨大的应用前景, 在光照的条件下, Bi 系半导体材料可发生电子的迁移, 形成电子-空穴, 有利于催化材料与废水进行有机结合, 已达到降解废水的目的, 而光电协同催化更有利于 Bi 系半导体材料发生电子迁移, 产生更多的电子-空穴对, 提高废水的降解率, 更好的解决工业废水的严峻局势。本文从铋系化合物的制备以及污水降解作用机理的角度, 阐述了多类铋系半导体材料在光电协同降解有机物废水方面的研究进展。最终发现单一材料的光催化性能显示一般, 在未来可以通过掺杂金属物质、掺杂非金属物质、复合半导体等其他手段来提高 Bi 系半导体材料对工业废水的降解率, 提高 Bi 系半导体材料的利用率。

关键词: 铋系化合物; 光电催化; 作用机理; 性能检测

DOI: 10.57237/j.mater.2023.03.001

Research Progress on Photoelectrically Properties of Bismuth Compounds

Wang Yan¹, Du Shuxian¹, Zhu Hao¹, Zhou Jian¹, Ci Lijie^{1,*}, Qi Yuefu^{2,*}

¹ Shijiazhuang Key Laboratory of Low Carbon Energy Materials, College of Chemical Technology, Shijiazhuang University, Shijiazhuang 050035, China

² Hebei Tenghui Security Evaluation Consulting Co., Ltd., Shijiazhuang 050035, China

Abstract: Industrial wastewater treatment is one of the most important problems that need to be solved urgently in today's social environmental pollution. Therefore, it is of great significance to develop efficient and environmentally friendly new wastewater treatment materials. Bismuth based semiconductor materials are a new type of photographically materials which have attracted much attention in recent years. Due to their unique structure and suitable band gap, bismuth based semiconductor materials show good visible photographically performance, and have great application prospects in the field of pollution control. In this paper, from the perspective of the preparation of bismuth compounds and the mechanism of wastewater degradation, the research progress of many kinds of bismuth semiconductor materials in photoelectric cooperative degradation of organic wastewater was reviewed.

基金项目: 石家庄市科学技术研究与发展计划项目 (211160661); 河北省高等学校青年拔尖人才计划项目 (BJ2021097); 河北省高等学校科学技术研究项目 (ZC2021249).

*通信作者: 次立杰, cilijie@163.com; 齐跃甫, 2692711157@qq.com

收稿日期: 2023-05-25; 接受日期: 2023-06-25; 在线出版日期: 2023-06-29

<http://www.materialsrd.com>

Keywords: Bismuth Compounds; Photoelectrically; Mechanism of Action; Performance Test

1 引言

随着科技的迅猛发展, 中国工业废水的排放量正在不断增加。由于废水本身具有物质种类多, 成分复杂, 分布广泛等特点, 难以实现自然降解。为了尽量减少废水污染对现实生活的影响, 人们不断探索废水处理的方法, 其中, 因为太阳能使用本身具有清洁无污染、资源丰富等优势而备受关注[1]。

光电催化技术常用于降解有机废水, 该技术具有易操作、不造成二次污染, 适用范围广等优点[2], 可有效提高光生载流子的分离率。通过在光催化剂电极表面施加偏压, 光生粒子在催化剂中的方向位移极大地抑制了电子与空穴的相互作用, 提高了光催化剂的反应效率。另一方面, 将光催化剂固定在电极上, 与光催化过程中催化剂的分散反应相比, 具有效率高、易回收、无二次污染等优点。它更适用于工业废水的处理, 具有很大的发展潜力[1]。虽然国内外已有许多研究证实光催化材料独特的催化性能, 然而, 高载流子复合速率限制了光催化技术的实际应用[3]。本文对各类 Bi 系半导体材料光电协同催化降解废水的研究内容进行了分类汇总, 从材料制备到光电协同作用机理方面进行了统一的整合, 为光催化材料光电共处理废水的实际应用提供了理论依据和高效的研究价值。

2 单体化合物

2.1 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 热解产物

$(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 为层状结构。因为具有优良的吸附性能以及良好的光催化氧化还原性能, 使其在污染物降解方面呈现出广阔的发展前景[4]。

2020 年, FU 等[5]采用水热法成功制备出 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 材料。并于真空中, 在不同温度下对试样进行了 24h 的热处理, 通过一系列表征手段对相关性能进行检测。**XRD 检测及分析:** 如图 1 所示, 其中 X 射线衍射峰无明显差别, 证明合成的样品有良好的结晶度。**SEM 检测分析:** 原始样品形貌基本相同, 纳米线弯曲, 长度均匀。当温度为 200 $^{\circ}\text{C}$ 时, 无明显损伤; 当温度达到或超过 270 $^{\circ}\text{C}$ 时, 纳米线轻微断裂, 长度减小。瞬态光电流测量与分析: 瞬态光电流测量可以有效地表征半导体对光

的吸收和转换能力。在紫外光的照射下, 经 200 $^{\circ}\text{C}$ 处理的样品的瞬态光电流与原始 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 无明显差别, 但样品的瞬态光电流强度随热处理温度提高而降低。

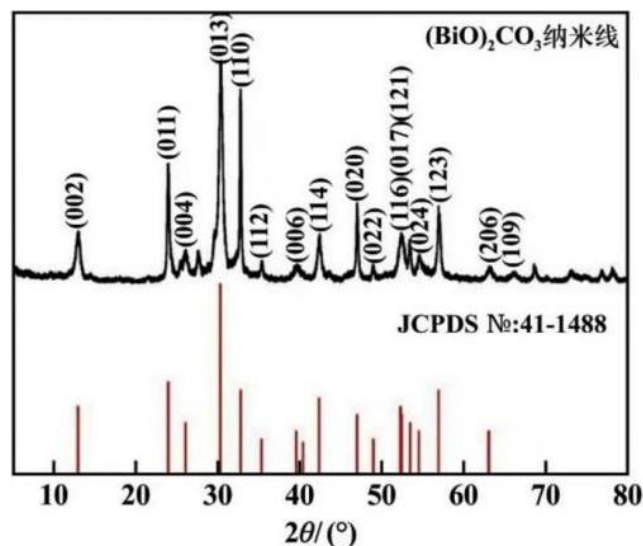


图 1 制备样品 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 的 XRD 谱图

Figure 1 XRD of $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$

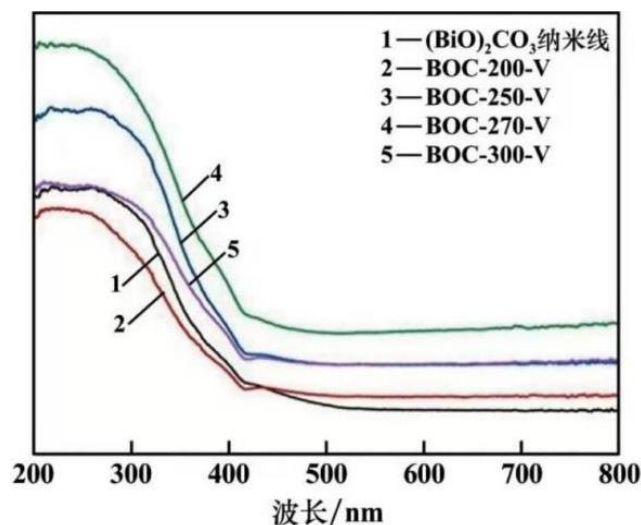


图 2 真空中不同温度下 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 纳米线及其热解制品的紫外可见光谱

Figure 2 UV Vis absorption spectra of $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ snowiness and their electrolytic products at different temperatures in vacuum

总结: (1) $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 纳米线于真空条件下高温裂解

形成 $\text{Bi}_2\text{O}_{3-x}$ 。(2) $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 纳米线在温度达到或超过 270°C 时, 发生轻微断裂。(3)热处理后的样品带隙减小。在热处理温度为 270°C 时, 样品带隙达到最小值。

2.2 Bi_2Se_3 催化剂

Bi_2Se_3 晶体属于六方晶系[6], Bi_2Se_3 的原子排列由 Bi 原子和 Se 原子交替组成, 形成周期性结构, 显微镜下可见清晰的层状结构。 Bi_2Se_3 薄膜可以通过机械剥离[7]、分子束延伸[8]、溶剂热合[9]、金属有机物化学气相沉积法[10]和化学气相沉积法[11]等方法制备得到。2019 年, Zhou [12]等运用分子束延伸制备出了 Bi_2Se_3 薄膜, 通过反射式高能电子衍射仪表征样品的生长质量, 见图 3。反射高能电子衍射: 是一种常用的原位检测设备。其工作原理是: 高能电子束从电子枪一端发射, 使其掠过样品表面, 利用衍射信息获得薄膜的生长质量和生长方式[13]。光学效应分析: 研究了 Bi_2Se_3 肖特基结在不同波长下的光学效应, 探测图表面显示: 肖特基结对光的响应在正压条件下随波长的增加而增大。

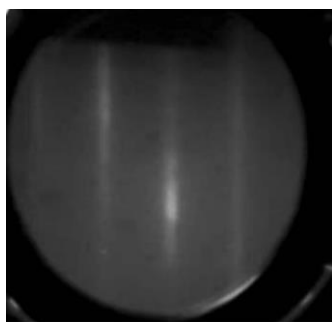


图 3 生长样品的原位反射式高能电子衍射

Figure 3 In situ reflection high energy electron diffraction of grown samples

结论: 本文测试了 Bi_2Se_3 拓扑绝缘体在锗衬底上的一系列光电性能, 测量并计算了 Bi_2Se_3 拓扑绝缘体于不同波长, 温度下的反应性、开关比和检出率。发现在相同温度下, 由于锗在异质结中的贡献, 肖特基结在红外区有较大响应。通过比较器件在 $300\sim 180\text{K}$ 温度下的响应, 发现低温有助于提升器件的性能和开关比。

3 元素掺杂化合物

3.1 有 La 掺杂的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 铁电薄膜

铁电薄膜可以在集成光学、微电子、光电子等领域内广泛应用[14]。 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 是一种具有窄带隙宽度[15]

和明显的光电响应特性的半导体材料, 在光催化研究中具有广泛应用, 但在实际应用中需要通过各种手段进行改性[16]。

2020 年, Zhang [17]等通过运用溶胶-凝胶法制备出 La 掺杂 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜, 并进行了表征。XRD 测试分析: 观察衍射图谱图 4, 结果表明, 薄膜的所有成分均没有杂质相, 说明 La 掺杂不引入新相。SEM 测试分析: 所有样品表面 SEM 图像均呈现相对光滑均匀的表面形貌。J-V 测试分析: 测量了偏压对 $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜光电响应的影响。实验选用的光源为模拟太阳光, 在室温下进行, 在本实验条件下, 随着偏压的增大, 光电流密度逐渐减小。

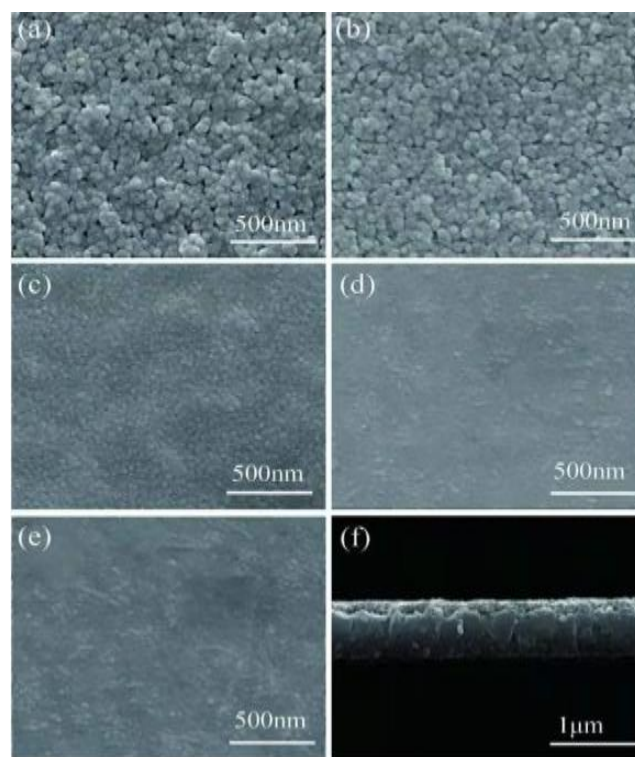


图 4 La 不同掺杂样品的扫描电镜图

Figure 4 SEM of La doped samples

结论: 采用溶胶-凝胶法成功制备出 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜, 并对样品进行相关性能检测与分析。结果表明: (1)样品的 X 射线衍射峰强度与 La 掺杂量有关, La 的增加导致下降。(2) La 的掺杂可以改善 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜的光电性能。

3.2 Bi_2S_3 基复合催化剂

Bi_2S_3 晶体属于正交晶系, 禁带宽度约为 1.3eV [19], 其形貌容易由薄片状、长柱型等形貌构成[18]。

3.2.1 Bi₂S₃-Bi 材料

2019 年, Lu [18]通过采用水热法成功制备出 Bi₂S₃-Bi 材料, 并运用一系列表征手段进行测试。

XRD 测试分析: 通过将所制备的 Bi₂S₃-Bi 样品谱图与 Bi 的数据标准卡片和 Bi₂S₃ 的数据标准卡片对比发现: 特征衍射峰无明显差别, 且峰型尖锐, 表明所制备的样品具有较高的结晶度。**SEM 测试与分析:** 如图 5 所示, Bi₂S₃-Bi 是由纳米颗粒组成的空心管状材料。运用 X 射线光电子能谱 (EDS) 和相应的元素分布图进一步对材料进行表征, 随机选取了几个区域进行扫描发现: 所制备的样品主要由 Bi, S, C, O 和 Si 元素组成。光催化性能测试分析: 采用亚甲基蓝 (MB) 为模拟污染物, 以可见光作为光源, 检测样品对 MB 的降解效果。通过分析结果发现 Bi₂S₃-Bi 在 120min 内对 MB 的降解效率仅达到 70% 左右。光电性质检测分析: 为研究所制备材料的光电性能, 在三电极体系中对所制备的材料进行了瞬态光电流响应的研究。当均匀涂有所制备材料的 FTO 片在模拟太阳光的照射下时, Bi₂S₃-Bi 样品产生最大光生电流密度。

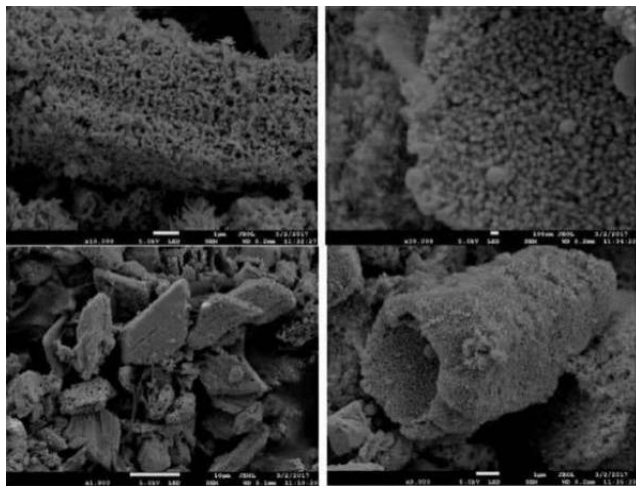


图 5 样品 Bi₂S₃-Bi 的扫描电镜

Figure 5 SEM images of as-synthesized Bi₂S₃-Bi nanoparticles

3.2.2 Bi₂S₃-C 材料

2019 年, Lu [18]通过水热法将 Bi₂S₃-C 光催化材料制备出来, 并运用一系列表征手段对所制备的光催化剂进行结构、形貌、光电性能等方面的测试。通过进行 XRD 测试可以发现: 样品被成功合成。**SEM 表征分析:** 由图 6 可看出所制备的 Bi₂S₃-C 样品是由针状组成的, 形状大小较为均匀。X 射线光电子能谱 (EDS) 扫描结

果分析: Bi₂S₃-C 样品材料主要由 Bi, S, C 和 Si 元素组成。光催化性能测试分析: 见图 7, 采用 MB 为模拟污染物, 以可见光作为光源, 检测样品对 MB 的降解效果。Bi₂S₃-C 在 120min 内对 MB 的降解率达到 95.7%, 明显优于 Bi₂S₃-Bi 材料相同时间内的降解效果。光电性质检测分析: 为研究所制备材料的光电性能, 在三电极体系中, 对所制备的材料进行了瞬态光电流响应的研究。当均匀涂有所制备材料的 FTO 片在模拟太阳光的照射下时, Bi₂S₃-C 样品所产生的最大光生电流密度为 $1.8 \times 10^{-3} \text{ mA cm}^{-2}$, 这主要是由于材料具有半导体性质。

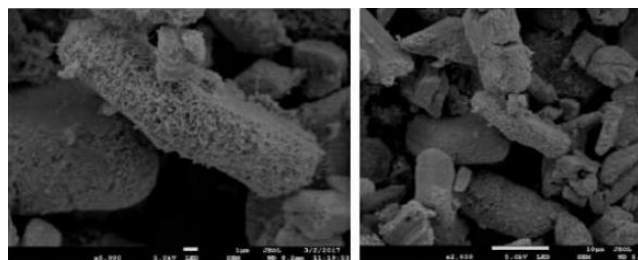


图 6 Bi₂S₃-C 样品的扫描电镜图

Figure 6 SEM of Bi₂S₃-C

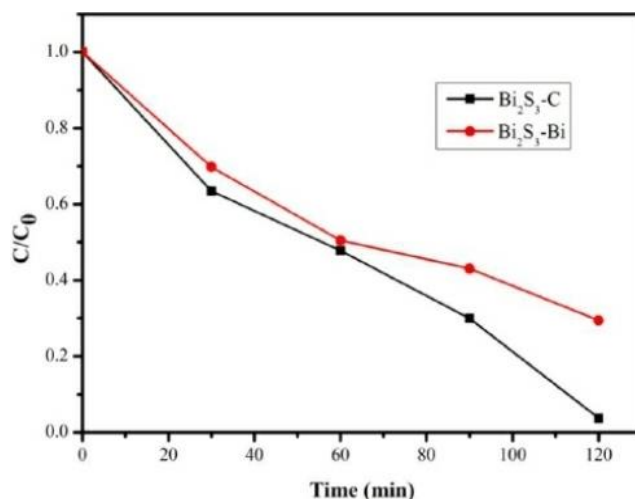


图 7 Bi₂S₃-Bi, Bi₂S₃-C 样品对 MB 的降解率

Figure 7 Degradation rates of MB by Bi₂S₃-Bi and Bi₂S₃-C samples

结论: (1) 通过水热法成功制备出 Bi₂S₃-Bi 和 Bi₂S₃-C 样品。(2) 用 XRD, SEM 等手段进行测试。XRD 粉末衍射数据表明: 两种材料均为正确合成且具有良好的结晶度; SEM 测试结果表明, Bi₂S₃-Bi 和 Bi₂S₃-C 样品是分别为由纳米颗粒组成的空心管状材料和纳米针状材料; 光电性质检测结果发现: Bi₂S₃-Bi 和 Bi₂S₃-C 样品在 120min 内对 MB 的降解率分别为 70% 和 95.7%, 通过对比说明 Bi₂S₃-C 材料的光催化降解效果要优于 Bi₂S₃-Bi

材料；瞬态光电流响应测试结果表明：在光的照射下，样品材料的光生电流较无光条件下均有所增大。在光的照射下，光生电子-空穴对更容易分离。

4 复合修饰化合物

4.1 $\text{BiVO}_4/\text{F:Co}(\text{CO}_3)_x\text{OH}_y$ 光电极

由于 BiVO_4 带隙较小 (2.4eV)，并且导带边缘位置接近于氢的析出电位，具有广泛的应用前景。2020 年，Wu [21] 运用水热法在 BiVO_4 上合成了高活性 $\text{Co}(\text{CO}_3)_x\text{OH}_y$ 助催化剂，用于进行 PEC 水氧化[20]，通

过一系列表征手段进行测试 XRD 测试与分析： $\text{BiVO}_4/\text{Co}(\text{CO}_3)_x\text{OH}_y$ 光阳极的衍射峰与标准单斜晶相 BiVO_4 相对应。但并未观察到归属于 $\text{Co}(\text{CO}_3)_x\text{OH}_y$ 衍射峰，这可能是由于 BiVO_4 表面助催化剂的含量极少导致。SEM 测试分析：根据图 8 中可以看出： $\text{Co}(\text{CO}_3)_x\text{OH}_y$ 沉积于 BiVO_4 表面，其形貌未发生明显变化，但与原始 BiVO_4 相比， $\text{BiVO}_4/\text{Co}(\text{CO}_3)_x\text{OH}_y$ 的表面更为光滑。光电性能检测分析：将检测结果做成曲线， $\text{BiVO}_4/\text{Co}(\text{CO}_3)_x\text{OH}_y$ 光阳极在 12h, 120℃ 的条件下达到最大光电流密度，具有最佳的水氧化性能。

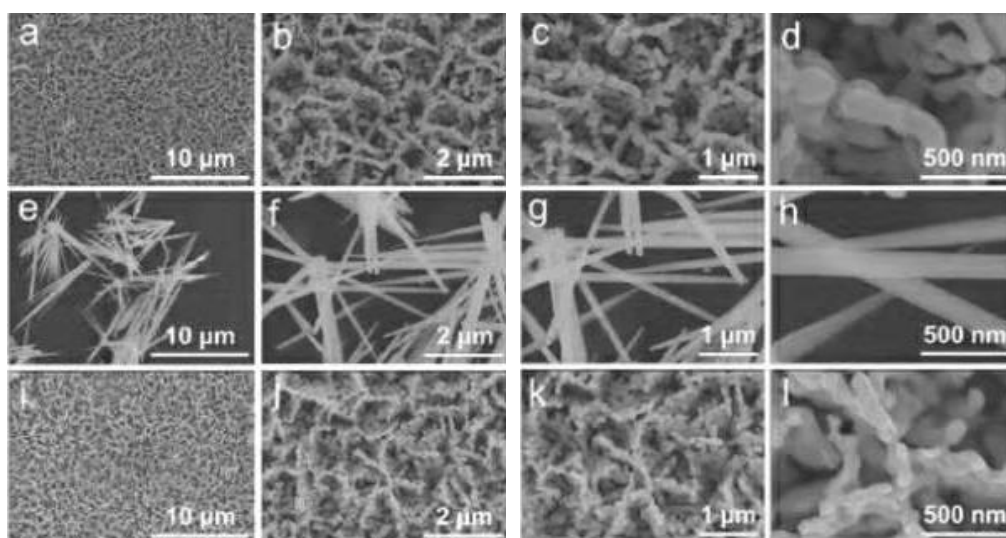


图 8 (a-d) BiVO_4 , (e-h) $\text{Co}(\text{CO}_3)_x\text{OH}_y$, (i-l) $\text{BiVO}_4/\text{Co}(\text{CO}_3)_x\text{OH}_y$ 光阳极的扫描电镜图

Figure 8 SEM of (a-d) BiVO_4 , (e-h) $\text{Co}(\text{CO}_3)_x\text{OH}_y$, (i-l) $\text{BiVO}_4/\text{Co}(\text{CO}_3)_x\text{OH}_y$

结论：以 BiVO_4 为催化剂，采用水热法合成了高活性 $\text{Co}(\text{CO}_3)_x\text{OH}_y$ 助催化剂。 $\text{BiVO}_4/\text{Co}(\text{CO}_3)_x\text{OH}_y$ 光催化剂表现出明显的光电流增强。所得的光阳极在 1.23V_{RHE} 时可产生 5.0mA cm⁻² 的光电流密度，初始电位为 0.3V_{RHE}。 $\text{Co}(\text{CO}_3)_x\text{OH}_y$ 在硼酸盐缓冲电解质中显示出自愈功能，即随着稳定性测试时间的增加， $\text{Co}(\text{CO}_3)_x\text{OH}_y$ 助催化剂不仅没有溶解在电解质中，而且还发生了相转变。最终， $\text{Co}(\text{CO}_3)_x\text{OH}_y$ 助催化剂转变为硼酸钴(Co-Bi)助催化剂，极大地提高了 BiVO_4 光阳极的稳定性。

4.2 BiVO_4 -Zn 复合材料

2019 年，Lu [18] 通过水热法制备出有 Zn 掺杂的 BiVO_4 光催化剂，目标降解物为 5mg/L RhB 溶液，探索 Zn 掺杂光催化材料对其催化活性的影响。采用 XRD，

SEM, XPS, PL, UV-visDRS 等表征手段分别对所制备光催化剂进行表征。XRD 测试分析：Zn 的掺入改变了 BiVO_4 的晶型。通过观察光谱图中衍射峰的强度，发现样品的结晶度好。SEM 测试分析：根据图 9 扫描结果发现单一 BiVO_4 的形貌呈现为方形不规则片状结构，样品表面较光滑，Zn 掺杂量为 2.5% 时， Zn/BiVO_4 的形貌为由颗粒和片状组成的微球，这与 XRD 的表征结果相符合。光致发光 (PL) 的测试及结果分析：当掺杂 2.5% Zn 时， Zn/BiVO_4 的样品强度低于单一的 BiVO_4 ，说明 Zn 掺杂量为 2.5% 时， Zn/BiVO_4 样品的催化活性较单一的 BiVO_4 样品的催化活性更高。UV-visDRS 表征分析：所制备的 Zn 掺杂 BiVO_4 的样品在 90min 内对 RhB 的降解率达到 96%，较单一 BiVO_4 样品有明显提高。样品晶型的转变使两种晶型禁带宽度相互交错，有效增加了载

流子的寿命; 活性物质捕获实验分析: h^+ 、 O^{2-} 和 OH^- 都是光催化降解反应所需的活性物质, 都对光催化反应的进行有促进作用, 其中 O^{2-} 的影响最为显著, 表明光催化降解反应中 O^{2-} 是起主要作用的活性物质。光催化降解机理: 具体过程如图 10 所示, 其中, Zn^{2+} 的掺杂导致 $BiVO_4$ 的晶型发生变化, 由单一晶型成功转变为混合晶型。

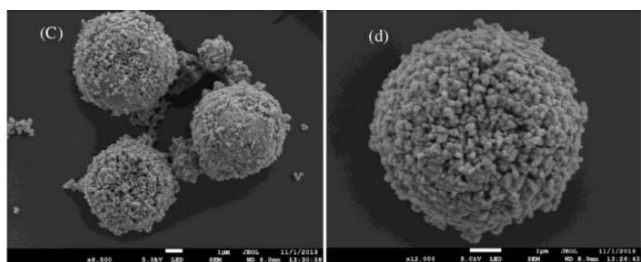


图 9 2.5%Zn/BiVO₄ 样品的扫描电镜

Figure 9 SEM images of 2.5% Zn/BiVO₄ sample

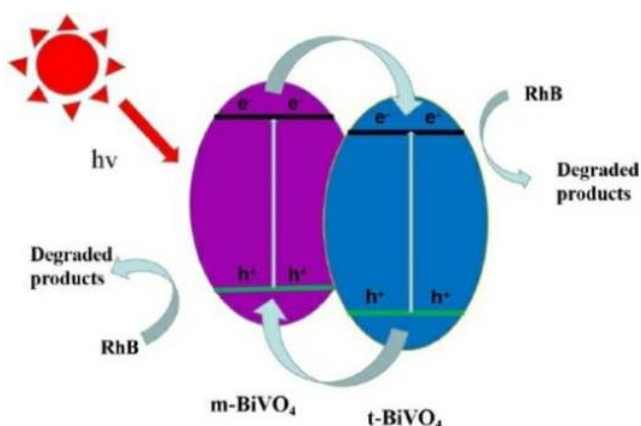


图 10 Zn 掺杂 BiVO₄ 光催化降解 RhB 的可能机理

Figure 10 Possible mechanism of photochemical degradation of RhB by Zn doped BiVO₄

4.3 卤素氧铋 BiOX(X=Cl、Br、I)材料

在被激发过程中, $BiOX$ ($X=Cl, Br, I$)材料的能量和动量都存在改变[22], $BiOX$ ($X=Cl, Br, I$)材料的禁带宽度随其卤素原子序数的增大而减小, 从而使得 $BiOX$ 材料的光吸收能力随其卤素原子序数的增大而增强[23]。

4.3.1 BiPO₄/BiOCl 复合材料

$BiPO_4$ 禁带宽度为 3.85eV [24], PO_4^{3-} 对空穴有很强的静电吸引, 使得光生电子-空穴复合几率减小, 光催化活性提高[25]。

2019 年, Jiang [23]等通过水热法成功制备出 $BiPO_4/BiOCl$ 复合材料。并对样品进行相关性能检测。XRD 测试及分析: 据图 12 发现, 制备的纯 $BiOCl$ 样品的衍射峰与四方型 $BiOCl$ 材料的衍射峰在高度上基本相同, 表明 $BiOCl$ 是制备出的样品。此外, 合成样品纯度高。FT-IR 分析: 分析发现, 随着 $BiPO_4/BiOCl$ 复合材料中 $BiPO_4$ 含量的增加, 与 $BiPO_4$ 相关的峰的强度逐渐增加。SEM 分析: 纯 $BiOCl$ 的形貌显示为纳米片, 厚度为 50nm 左右。通过观察 7at% $BiPO_4/BiOCl$ 复合材料的微观形貌, 可以发现引入 $BiPO_4$ 纳米晶体并没有对 $BiOCl$ 的形貌产生影响。EIS 测试与分析: 由于较低的光电转换效率, $BiOCl/ITO$ 与 $BiPO_4/ITO$ 的光电流响应较弱。相比于 $BiOCl/ITO$ 与 $BiPO_4/ITO$, 所有比例的 $BiPO_4/BiOCl/ITO$ 的瞬态光电流响应值都存在明显的增加。其中 7at% $BiPO_4/BiOCl/ITO$ 达到最大的光电流响应。

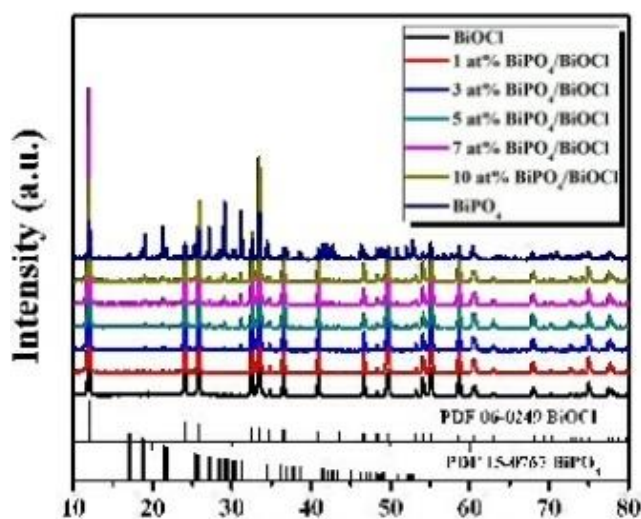


图 11 $BiPO_4/BiOCl$, 纯 $BiOCl$ 及纯 $BiPO_4$ 的 X 射线衍射谱图

Figure 11 XRD of $BiPO_4/BiOCl$, pure $BiOCl$ and pure $BiPO_4$

总结: (1)本文通过离子液体辅助水热法成功制备出 $BiPO_4/BiOCl$ 复合材料。(2)通过一系列表征实验证明: $BiPO_4$ 纳米晶体成功附着于 $BiOCl$ 纳米片的表面, 形成 $BiPO_4/BiOCl$ 异质结结构。(3)光电流测试结果表明: 与纯 $BiOCl$ 和纯 $BiPO_4$ 相比, $BiPO_4/BiOCl$ 复合材料的光电化学响应存在明显的增强。(4) 7at% $BiPO_4/BiOCl/ITO$ 对 4-CP 表现出明显增强的光电流响应, 分别为纯 $BiOCl$ 和纯 $BiPO_4$ 光电流响应增加值的 3.5 倍和 10 倍, 光电化学响应达到最大值。

4.3.2 BiPO₄/BiOBr 复合材料

2019 年, Jiang 等 [23] 通过水热法制备出了 BiPO₄/BiOBr 复合型材料。运用 XRD、FT-IR、SEM、TEM、DRS 等手段对所制备样品进行表征。XRD 测试分析: 结果如图 13 所示, 纯 BiPO₄ 材料 X 射线衍射峰与单斜晶型 BiPO₄ X 射线衍射峰几乎相同, 且没有杂峰出现; 制备的纯 BiOBr 材料的 XRD 衍射峰对应于四方型 BiOBr 的衍射峰。FT-IR 分析: 表明 BiOBr 与 BiPO₄ 的特征峰同时存在于 BiPO₄/BiOBr 复合材料的 FT-IR 光谱图中, 表明成功制备出 BiPO₄/BiOBr 复合材料。SEM、TEM 分析: 发现 BiOBr 呈现不规则的多边形片状结构, 尺寸约为 1-2 μ m; BiPO₄/BiOBr 复合材料的形貌与 BiOBr 的形貌相似。DRS 分析: 对所制备的 BiOBr, BiPO₄ 和 BiPO₄/BiOBr 复合材料进行 DRS 测试以分析研究其光学性质。发现 BiOBr 的最大吸收边缘在约 420nm 处, 与纯 BiOBr 相比, BiPO₄/BiOBr 复合材料表现出增强的紫外和可见光区域的光吸收。光电流响应及交流阻抗 (EIS) 分析: 对纯 BiOBr 材料、纯 BiPO₄ 材料及不同复合比例的 BiPO₄/BiOBr 复合材料进行光电流响应测试以比较不同材料的光电性能。发现纯 BiOBr 材料及纯 BiPO₄ 材料的光电流响应值都较低, 而 BiPO₄/BiOBr 复合材料的光电流响应值均高于任一单体材料的光电流响应值。EIS 测试分析: 发现纯 BiOBr 材料及纯 BiPO₄ 材料的电化学阻抗值较大, 而所制备的 BiPO₄/BiOBr 复合材料的电化学阻抗值均小于任一单体材料的电化学阻抗值。

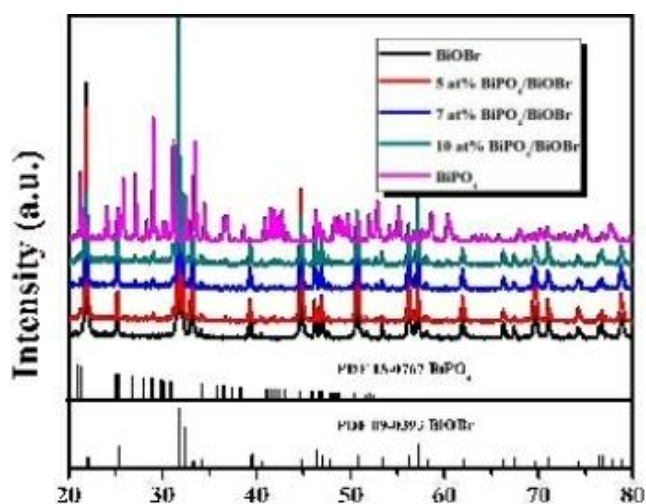


图 12 BiOBr, BiPO₄ 及 BiPO₄/BiOBr 材料的 X 射线衍射谱图

Figure 12 XRD of BiOBr, BiPO₄ and BiPO₄/BiOBr

总结: (1) 研究人员运用离子液体辅助的水热法成功合成 BiPO₄/BiOBr 复合材料。(2) 制备的 BiPO₄/BiOBr 复合材料比纯 BiOBr 材料和纯 BiPO₄ 材料显示出得多的光电流响应值。BiPO₄ 纳米晶体在 BiOBr 表面的负载为减小光生载流子的传输距离做出贡献。

4.3.3 BiPO₄/BiOI 复合材料

BiOI 的结构呈现为层状结构 [26]。2019 年, Jiang [23] 等运用溶剂热法制备 BiPO₄/BiOI 复合材料。运用 XRD、FT-IR 光谱、XPS、DRS、EIS 等手段进行表征。XRD 分析: 通过将制备的 BiOI 材料的谱图与 BiOI 标准卡片对比, 发现衍射峰达到高度一致, 表明 BiOI 材料被成功制备。对于 BiPO₄/BiOI 复合材料, 发现可观察到的衍射峰都对应于 BiOI 而观察不到 BiPO₄ 的衍射峰。这可能是因为 BiOI 的衍射峰与 BiPO₄ 的衍射峰有部分重叠现象或者因为 BiPO₄ 的含量低。FT-IR 分析: 对 BiPO₄/BiOI 复合材料、纯 BiOI 和纯 BiPO₄ 进行 FT-IR 光谱分析。通过分析 FT-IR 数据发现, 在使用溶剂热反应合成 BiPO₄/BiOI 复合材料过程中, 成功引入了 BiPO₄。XPS 分析: BiPO₄/BiOI 复合材料中存在 I、Bi、和 P 元素。

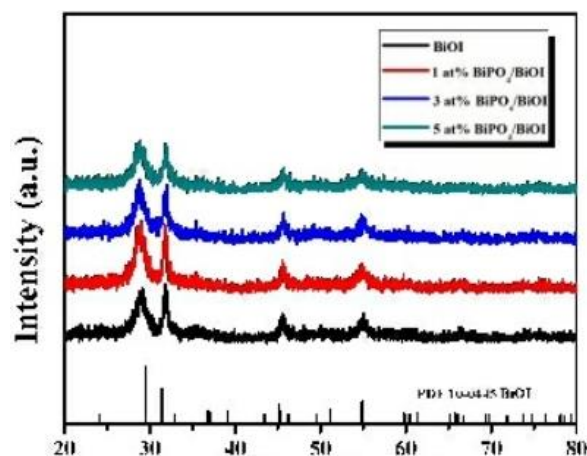


图 13 BiOI, BiPO₄ 和 BiPO₄/BiOI 材料的 X 射线衍射谱

Figure 13 XRD of BiOI, BiPO₄ and BiPO₄ / BiOI materials

总结: (1) 通过溶剂热法成功制备出 BiPO₄/BiOI 光电复合材料。对复合材料进行表征分析, 证实尺寸为 10-20nm 的 BiPO₄ 纳米晶成功地耦合在 BiOI 微球表面, 表明通过一步溶剂热法 BiPO₄/BiOI 光电复合材料被成功制备。(2) BiPO₄/BiOI 光电复合材料具有优越的光电化学性能。(3) 3at% BiPO₄/BiOI/ITO 电极具有最佳的光电流响应。其光电流响应值分别为 BiOI/ITO 和 BiPO₄/ITO 光电流响应值的 25 和 68 倍。

5 结论语

Bi 系半导体材料具有良好的太阳光催化性, 作为一种新型的半导体材料有着极好的发展前景[27]。在光照的条件下, Bi 系半导体材料可发生电子的迁移, 形成电子-空穴, 有利于催化材料与废水进行有机结合, 已达到降解废水的目的。而光电协同催化更有利于 Bi 系半导体材料发生电子迁移, 产生更多的电子-空穴对, 提高废水的降解率, 更好的解决工业废水的严峻局势。单一材料的光催化性能显示一般, 在未来可以通过掺杂金属物质[28]、掺杂非金属物质[29]、复合半导体[30]等其他手段来提高 Bi 系半导体材料对工业废水的降解率, 提高 Bi 系半导体材料的利用率。

参考文献

- [1] 李昕. (2012). 铋基薄膜的制备及其光电催化性能研究 (博士学位论文, 北京化工大学). <https://kns.cnki.net/KCMS/detail/detail.aspx?dbname=CMFD1214&filename=1012414800.nh>
- [2] 张英芳, 马红超 & 吕佳慧. (2021). Z 型异质结构 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 复合物的制备及光电催化性能. 大连工业大学学报 (04), 285-290. doi: 10.19670/j.cnki.dlgydxxb.2021.6002.
- [3] 高越. (2020). 复合 WO_3 薄膜电极制备及其光电催化性能的研究 (硕士学位论文, 西安建筑科技大学). <https://kns.cnki.net/KCMS/detail/detail.aspx?dbname=CMFD202101&filename=1020378522.nh>
- [4] 马红超, 刘硕, 张新欣, 马春, 董晓丽 & 张秀芳. (2018). 可见光响应 $\text{Ag-AgBr}/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 复合型催化剂的制备及光催化性能. 大连工业大学学报 (05), 362-366. doi: 10.19670/j.cnki.dlgydxxb.2018.0509.
- [5] 伏彩萍, 吕淼, 艾治文, 崔葵馨, 常兴华 & 金胜明. (2020). $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 纳米线真空热解产物表征及光电性能研究. 矿冶工程 (01), 147-150.
- [6] 郭宇, 周思 & 赵纪军. (2021). 新型层状 Bi_2Se_3 的第一性原理研究. 物理学报 (02), 255-262.
- [7] Hong, S. S., Kundhikanjana, W., Cha, J. J., Lai, K., Kong, D., Meister, S.,... & Cui, Y. (2010). Ultrathin topological insulator Bi_2Se_3 nanoribbons exfoliated by atomic force microscopy. Nano letters, 10 (8), 3118-3122.
- [8] Zhang, Y., He, K., Chang, C. Z., Song, C. L., Wang, L. L., Chen, X.,... & Xue, Q. K. (2010). Crossover of the three-dimensional topological insulator Bi_2Se_3 to the two-dimensional limit. Nature Physics, 6 (8), 584-588.
- [9] Zhang, G., Wang, W., Lu, X., & Li, X. (2009). Solvothermal synthesis of V-VI binary and ternary hexagonal platelets: the oriented attachment mechanism. Crystal Growth and Design, 9 (1), 145-150.
- [10] Alegria, L. D., & Petta, J. R. (2012). Controlled MOCVD growth of Bi_2Se_3 topological insulator nanoribbons. Nanotechnology, 23 (43), 435601.
- [11] 陈磊, 王雨濛 & 俞金玲. (2020). Bi_2Se_3 纳米片生长及晶体管制备. 福州大学学报 (自然科学版) (05), 591-595.
- [12] 周勇, 仇怀利, 王朝东, 徐伟, 陈实 & 李中军. (2019). 拓扑绝缘体 Bi_2Se_3 光电性能研究. 合肥工业大学学报 (自然科学版) (10), 1353-1356.
- [13] 孙冰朔. (2020). 氧化铝薄膜的原子层沉积制备及反射式高能电子衍射仪在生长中的应用研究 (硕士学位论文, 北京交通大学). <https://kns.cnki.net/KCMS/detail/detail.aspx?dbname=CMFD202101&filename=1020443434.nh>
- [14] 康永. (2019). 稀土掺杂 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 铁电薄膜取向生长回线动力学研究. 山西大同大学学报 (自然科学版) (03), 1-6+10.
- [15] Wang K, Zheng H W, Li X J, et al. Effect of top electrodes and light sources on photovoltaic properties of polycrystalline $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ film [J]. Materials Letters, 2016, 179: 182-185.
- [16] 孙蒙, 刘俊, 张聪苗, 何昭懿, 朱文耀, 袁彬... & 常梦洁. (2020). $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{Ag}/\text{AgCl}$ 复合纤维的制备及可见光催化性能. 人工晶体学报 (03), 468-472+479. doi: 10.16553/j.cnki.issn1000-985x.2020.03.009.
- [17] 张青, 赵强 & 何泓材. (2020). La 掺杂 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜的制备与光电性能研究. 电子元件与材料 (07), 35-40. doi: 10.14106/j.cnki.1001-2028.2020.0142.
- [18] 卢明阳. (2019). 铋掺杂钒酸铋和 $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-C}$ 异质结光催化剂的制备及性能研究 (硕士学位论文, 重庆大学). <https://kns.cnki.net/KCMS/detail/detail.aspx?dbname=CMFD202101&filename=1019906031.nh>
- [19] 宋继梅, 朱婉蓉, 鲁韵, 汪旭乐, 杨捷, 许洋... & 吴翰. (2020). $\text{MoS}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 复合物的控制合成及其光催化还原水中 Cr(VI) . 中国钼业 (05), 41-48. doi: 10.13384/j.cnki.cmi.1006-2602.2020.05.009.
- [20] Rao, C. N. R., & Dey, S. (2017). Solar thermochemical splitting of water to generate hydrogen. Proceedings of the national academy of sciences, 114 (51), 13385-13393.
- [21] 吴利军. (2020). 钒酸铋基光阳极的可控构筑及其光电化学水分解研究 (硕士学位论文, 内蒙古大学). <https://kns.cnki.net/KCMS/detail/detail.aspx?dbname=CMFD202101&filename=1020652775.nh>

- [22] Zhang, X., Ai, Z., Jia, F., & Zhang, L. (2008). Generalized one-pot synthesis, characterization, and photocatalytic activity of hierarchical BiOX (X= Cl, Br, I) nanoplate microspheres. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (3), 747-753.
- [23] 姜德胜. (2019). BiPO₄/BiOX(X=Cl, Br, I) 光电材料的制备及其对水体酚类污染物的检测性能研究 (硕士学位论文, 江苏大学). <https://kns.cnki.net/KCMS/detail/detail.aspx?dbname=CMFD202001&filename=1019883513.nh>
- [24] Pan C. S., Zhu Y. F., *Environ. Sci. Technol.*, 2010, 44 (14), 5570—5574.
- [25] 刘琼君, 林碧洲, 李培培, 高碧芬 & 陈亦琳. (2017). BiPO₄/BiVO₄ 复合材料的制备及可见光催化活性. *高等学校化学学报* (01), 94-100.
- [26] 朱鸣凡, 卢泽强, 廖春鑫, 陈爱平 & 李春忠. (2021). 花球状 Bi₂S₃/BiOI 复合光催化剂去除空气中甲醛的应用. *无机化学学报* (03), 437-442.
- [27] 田晓璐, 樊丽辉, 刘东斌 & 申延明. (2019). 金属掺杂 Bi₃NbO₇ 催化剂可见光降解亚甲基蓝. *沈阳化工大学学报* (03), 209-213.
- [28] 田晓璐; 樊丽辉; 刘东斌; 申延明. 金属掺杂 Bi₃NbO₇ 催化剂可见光降解亚甲基蓝 [J]. *沈阳化工大学学报*, 2019, 33 (03): 209-213.
- [29] 王冠宇, 郭卫杰, 刘迪 & 许德平. (2020). 非金属 (C、N、S、P) 掺杂对锐钛矿 TiO₂ 性质影响的第一性原理研究. *矿业科学学报* (05), 584-591. doi: 10.19606/j.cnki.jmst.2020.05.013.
- [30] 董翠婷 & 刘利. (2021). 提高氧化铋光 (电) 催化性能的调控. *应用化工* (06), 1622-1626. doi: 10.16581/j.cnki.issn1671-3206.20210325.019.