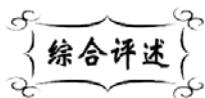


中图分类号: O611
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2019) 06-0417-15
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2019.06.003



铁酸铋复合材料的制备及其 可见光催化性能研究进展

王兴福^{1,2}, 毛巍威¹, 张健¹, 李兴鳌^{1,2}

¹南京邮电大学理学院, 南京 210023

²南京邮电大学材料科学与工程学院, 南京 210023

摘要: 水污染已成为当今社会最主要的环境问题之一, 采取有效手段来解决水污染问题已迫在眉睫。近年来, 光催化氧化技术作为一种新兴治理技术引起了人们广泛的兴趣。尽管半导体催化剂已在有机污染物治理方面表现出优异的特性, 但仍有很多难题亟待解决。铁酸铋由于具有较窄的禁带宽度和较好的可见光响应能力, 被认为是半导体催化剂的候选材料之一。因此, 研究制备铁酸铋纳米结构和铁酸铋基的复合物催化剂, 有效提升其光催化活性, 具有潜在的实际应用价值。本文总结了作者所在课题组近年来在铁酸铋复合材料制备及在可见光催化中应用的研究进展。

关键词: 铁酸铋; 石墨相氮化碳; 氧化还原石墨烯; 纳米复合物; 光催化

Progress on the Preparation of Bismuth Ferrites Composites and Their Photocatalytic Property under Visible Light

WANG Xing-Fu^{1,2}, MAO Wei-Wei¹, ZHANG Jian¹, LI Xing-Ao^{1,2}

¹School of Science, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210023, PR China

²School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210023, PR China

Abstract: Nowadays, water pollution is one major of the environmental problems and it is very urgent to solve such problems by various means. In recent years, photocatalytic oxidation technology attracts extensive concerns, which has become a new treatment technology. Although, semiconductor photocatalysts have exhibited excellent performance in the treatment of organic pollutant, there still

收稿日期: 2018-07-10

收到修改稿日期: 2019-01-08

基金项目: 国家自然科学基金 (51372119)。

第一作者: 王兴福 (1981 -), 男, 江苏泰州人, 高级实验师。E-mail: wangxf@njupt.edu.cn。

通讯作者: 李兴鳌 (1963 -), 男, 湖北利川人, 教授。E-mail: lixa@njupt.edu.cn。

exits many problems to be solved. BiFeO_3 with a narrow band gap is considered to be the promising candidate as semiconductor photocatalyst in the visible light range. Therefore, it is very important to conduct critical studies on the preparation of BiFeO_3 -based composite photocatalysts with high photocatalytic activity. This paper gives a brief review on the research progress on bismuth ferrite nanocomposites photocatalyst in our research group in recent years.

Key words: Bismuth ferrite; Graphitic carbon nitride; Reduced graphene oxide; Nanocomposites; Photocatalysis

随着经济的发展和社会的进步, 环境污染问题日益加剧。联合国环境署相关数据显示, 目前全球 1/3 死亡人口源于环境恶化。全球十大环境问题之一的水污染问题日益引起人们的重视。水是我们日常生活中接触最多、也是赖以生存的必需品。陆地上淡水资源储量不到地球水体总量的 3%。方便高效地处理污水已经成为亟待解决的世界性重大课题之一。

解决废水污染问题的传统方法主要有物理方法、化学方法和生物方法等。近年来, 光催化处理方法迅速发展^[1,2]。光催化技术主要是通过紫外光或可见光照射, 利用还原或氧化作用达到降解污染物的目的。最早得到研究的半导体光催化材料是 TiO_2 , 由于其在光照条件下具有表面超亲水性, 吸附性能较好, 故其催化活性较高。 TiO_2 作为半导体光催化材料的主要缺点是其禁带宽度较大, 只在紫外光区域有光响应, 而紫外光占整个太阳光能量的比例低于 5%^[3], 这就极大地限制了光催化技术的应用。

太阳光能量主要集中在可见光区域。如何充分有效地利用太阳光, 将半导体光催化剂的光响应范围扩展到可见光区域是解决问题的关键。也就是说, 寻找对可见光响应灵敏、禁带宽度合适的半导体材料并将其用于光催化领域, 或者通过复合两种半导体材料形成纳米复合物或异质结, 获得较高的光催化性能, 是当下光催化领域的研究热点。

相对于在铁电铁磁方面的应用而言, 铁酸铋在光响应方面的应用研究目前相对较缺乏。首次将铁酸铋作为光催化剂进行光催化降解有机污染物的报道可以追溯到 2006 年, 虽然催化效率不高, 但开辟了基于铁酸铋利用太阳能进行光催化应用研究的全新领域。将铁酸铋作为光阳极, 实现可见光下光电化学分解水的应用也给了我们很大的启示。近期研究表明, 铁酸铋还可以作为太阳能电池材料直接应用于太阳能电池领域。铁酸铋作为一种新型的可见光响应半导体光催化材料, 其在新能源和环境污染治理方面的优势已经逐渐体现。

因此, 作者所在课题组近年来选取铁酸铋材料作为研究对象, 研究了其纳米结构的可控制备、基于具有不同催化活性晶面暴露的铁酸铋纳米复合结构的组装以及在可见光催化领域的应用, 拓宽了铁酸铋的应用领域。本文将总结这些工作, 并对未来发展进行简单的展望。

1 铁酸铋光催化研究

1.1 光催化技术

光催化剂的发展源于 1972 年 Fujishima 和 Honda 利用 TiO_2 作为光阳极分解水制备氢气和氧气的研究^[4]。一般来说, 在光催化过程中, 常见的催化剂主要为半导体材料。近几十年来, 关于光催化剂的研究主要集中在两个方面, 一是对已发现的半导体光催化剂进行性能改进, 二是继续寻找新的具有较高催化能力和稳定性的光催化剂。人们还将进一步深入探索光催化反应的机理, 有效提高光催化效率, 以达到产业化要求, 实实在在地应用到人们的生产和生活中来。

根据使用光源的不同, 光催化技术的研究可分为紫外光催化和可见光催化。

紫外光催化的研究主要以 TiO_2 等宽禁带半导体为代表^[5]。 TiO_2 的优势是价格很便宜, 无毒无害, 在室温下化学稳定性高, 也不易被光腐蚀, 并且能降解很多有机污染物, 光催化效率很高; 唯一的缺点就是禁带宽度比较大, 仅对 390 nm 以下的紫外光有光响应, 而太阳光中紫外光所占比重很小, 这就极大地限制了其实际应用价值。 TiO_2 的光催化研究主要以金红石和锐钛矿型为主。纳米 ZnO 由于其形貌易于控制, 和 TiO_2 有比较接近的导带和价带位置, 近年来成为光催化领域又一明星材料^[6]。另外, 已报道的该类半导体还有 ZnS 、 SrTiO_3 、 CaTiO_3 和 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 等^[7–10]。

可见光催化的光源是在范围较宽的可见光区域, 能更好地利用太阳光能, 是光催化领域的发展方向 and 必然趋势。可见光催化材料一般为窄带隙半导体, 也可对传统的宽禁带半导体进行改性, 使其禁带宽度减小, 从而能对可见光响应。由于能充分利用太阳能, 该类研究已成为光催化领域的热点。研究者们已成功研制和改进了很多高效的光催化剂。常见的可见光催化剂主要有 Fe_2O_3 、 WO_3 等氧化物^[11,12], Fe_2O_3 和 WO_3 的禁带宽度分别在 2.8 eV 和 2.5 eV 左右, 具有很好的可见光响应能力。含铁氧化物的优势在于自然界中铁元素含量较高, 并且价格低廉。很多金属硫化物都具有可见光催化活性, 如 CdS 、 MoS_2 和 In_2S_3 等^[13–15], 一系列铋系催化剂如 Bi_2WO_6 、 BiVO_4 和 Bi_3NbO_7 等也成为光催化领域研究的热点^[16–18]。另外, 还有一大类与窄带隙半导体复合的新型光催化剂也正在成为当前研究的热点^[19,20]。

1.2 铁酸铋研究进展

自 2006 年首次报道铁酸铋纳米线 (BiFeO_3 Nanowires) 的光催化现象^[21]以来, 基于 BiFeO_3 光催化反应的应用有逐年增加的趋势。其中涉及利用太阳能的具体应用主要包括降解有机污染物、分解水产氧气以及太阳能电池等。虽然 BiFeO_3 拥有相对较窄的禁带宽度 (2.1 eV ~ 2.5 eV), 具有较好的可见光吸收能力, 但是还需要进一步提升其可见光范围内的光催化效率。

受到研究最为广泛也最为成熟的半导体光催化剂 TiO_2 的启发, 学者们试图通过元素的晶格掺杂来调控 BiFeO_3 的吸收边蓝移以进一步增强对光的吸收。此外, 与能级匹配的其他半导体复合也是抑制光生电子空穴再次复合从而提升光催化效率的有效途径。在首次报道的 BiFeO_3 光催化反应中, Gao 等人^[21]以 Al_2O_3 为模板制备出的 BiFeO_3 纳米线光催化剂, 在紫外光照射下成功的实现了分解水制备 O_2 , 首次揭示了铁酸铋在紫外光激发下的光催化活性。几乎同时, Luo 等人^[22]用水热法制备出 SrTiO_3 包覆的 BiFeO_3 和 Fe_2O_3 纳米颗粒, 发现其对有机污染物也具有较好的紫外光催化活性。次年, Zou 等人^[23]进一步系统研究了 BiFeO_3 纳米颗粒在模拟太阳光 (紫外–可见光) 照射下的光催化活性, Huo 等人^[24]用气溶胶法制备了不同尺寸、比表面积的中空球。对其可见光催化活性进行了研究, 实验发现其尺寸越小、比表面积越大, 催化活性就越高。随后, 人们对铁酸铋的形貌、结构等以及表面态对光催化活性的影响展开了相关研究^[25], 力求在可见光下实现较好的催化效率。

由于材料的光催化性能与其晶粒形貌和尺寸密切相关, 因此设计出具有高活性晶面暴露的纳米或微米尺寸材料有望提高其光催化活性。2011 年, Fei 等人^[26]通过改变水热法反应过程中碱的浓度, 成功制备出了沿 {111} 面生长的药片状和棒状结构以及沿 {100} 面生长的微米立方结构的 BiFeO_3 , 发现这些具有固定晶面暴露的 BiFeO_3 微纳米颗粒具有较好的可见光响应。2013 年, Li 等人^[27]合成了微米尺寸的单晶 BiFeO_3 一维结构, 并与 Au 纳米粒子进行复合, 可见光催化下连续 4 h 分解水产生 80 μmol 氧气, 产氧速率超出纯 BiFeO_3 的 20 倍。

常见的铁酸铋材料主要为钙钛矿型铁酸铋 (BiFeO_3), 此外还有软铋矿型铁酸铋 ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$)。早在 2007 年就有学者报道了软铋矿 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ 的光催化性能研究^[28]。将硝酸铋和硝酸铁溶于冰醋酸, 持续搅拌 24 h 使得混合均匀, 低温蒸干后研磨成粉放入管式炉中 500°C 退火 1 h, 得到褐色的 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ 粉末样品。测试结果表明, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ 样品在 420 nm 以上可见光区域内有较强的光吸收,

其吸收边为 560 nm 左右, 对应于带隙值为 2.2 eV。在可见光照射下降解亚甲基蓝溶液, 表现出优良的可见光光催化性能, 可能的原因在于, Bi-O 多面体可以将溶液中溶解的氧活化, 提高了光生电子与 O₂ 的结合, 有效降低了光生电子和空穴的再次复合。

由于软铋矿相的铋氧化合物具有特殊性质 (如高光敏性能和高载流子流动性), 故一般都具有很好的光催化活性^[29], 而由铁离子掺杂形成的软铋矿铁酸铋 Bi₂₅FeO₄₀, 吸收波长发生明显红移, 表现出了较好的可见光响应, 从而具有可见光光催化活性。作为窄带隙半导体, 软铋矿 Bi₂₅FeO₄₀ 在光学领域的应用前景非常广阔。因此, 进一步深入研究 Bi₂₅FeO₄₀ 的晶体结构和能带结构等结构特性, 以及电学、光学和磁学等应用性质具有极其重要的理论意义和实际应用价值。

2 铁酸铋形貌可控制备及光催化性能研究

通过控制光催化剂的形貌以提高其催化性能的研究主要包括: 减小催化剂颗粒尺寸和设计形貌独特的催化剂。

一般来讲, 催化剂粒径越小, 其催化活性越好。其原因在于光催化反应发生在半导体表面, 光生载流子扩散到表面的时间长短会影响光催化效率。粒径越小, 扩散时间越短, 催化效率就越高。光催化剂的比表面积是影响光催化性能的另一个重要因素, 光催化剂粒径减小, 其比表面积就会增大, 吸附在催化剂表面的反应物和参与反应的光生载流子增加, 从而增加催化反应活性位点, 提高光催化性能。另外, 当催化剂颗粒尺寸减小到纳米量级时, 可能产生量子尺寸效应, 该效应使得导带和价带能级分裂为新的能级, 从而能有效改善光催化活性^[30]。

具有独特形貌的催化剂催化活性较高的原因在于, 除了以上提及的可缩短光生载流子扩散到表面的时间和增加催化剂的比表面积外, 还有一个重要因素是不同形貌的半导体其晶面暴露也可能不同, 对光催化性能有着积极的影响。目前已报道的 TiO₂ 多种不同形貌中^[31,32], 八面体纳米结构一般为 (111) 晶面暴露, 纳米片结构为 (001) 晶面暴露, 而纳米棒结构为 (100) 晶面暴露。

采用各种改进的制备手段合形成貌各异的 BiFeO₃ 纳米材料可以获得更好的电学和光学性能。不同晶面暴露的材料其光学特性有可能不同。为了获得不同倾向性的晶面暴露, 纳米材料的形貌可控制备成为热点研究内容之一^[33]。近期关于半导体晶面调控的研究表明, 光生载流子向特定晶面的移动与材料的几何性质和电学性质有着极大的关联^[34]。由于空间几何效应, 纳米材料的可控制备越来越表现出其重要性。因此, 控制 BiFeO₃ 纳米粒子的尺寸大小和形貌特征对其磁学、电学、光学和催化性质等均起着决定性的影响^[35]。

我们利用简易可控的一锅水热法制备出了不同形貌、高结晶度的钙钛矿型铁酸铋 BiFeO₃, 用价格低廉的有机稳定剂聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 作为合成 BiFeO₃ 纳米结构的表面活性剂^[36]。PVP 是一种非离子型化合物, 也是重要的高分子表面活性剂, 能在较低温度进行反应, 经常被用来控制含铋纳米材料的形貌^[37]。作为非离子性表面活性剂, 反应溶液中 PVP 加入量的多少直接影响产物形貌^[38]。

我们在实验中首先考察 PVP 对产物的影响, 控制氢氧化钠碱性溶液的浓度为 0.5 M。首先在反应系统中加入较少量 PVP 进行反应, 产物形状非常不规则, 且尺寸较大, 大约为微米量级。随着 PVP 加入量的增加, BiFeO₃ 尺寸逐渐减小。当 PVP 量继续增加时, BiFeO₃ 尺寸大小更加均匀。更为有趣的是, 当继续增加 PVP 量到 0.5 g 时, BiFeO₃ 纳米结构形貌更加规则均一, 产物为纺锤形, 如图 1 (a) 所示, 尺寸大约为 200 nm, 宽度大约为 100 nm。纺锤体表面是粗糙不平的, 并不光滑。仔细观察后发现, 纺锤体是由大量 50 nm 左右的粒子组装而成, 这样的形貌会增加 BiFeO₃ 的比表面积。

进一步研究表明, BiFeO₃ 纳米结构的形貌和尺寸依赖于反应体系中 NaOH 溶液的浓度。根据以上的实验结果, 改变 NaOH 浓度而保持反应中 PVP 质量为 0.5 g 不变。当 NaOH 溶液浓度进一步增

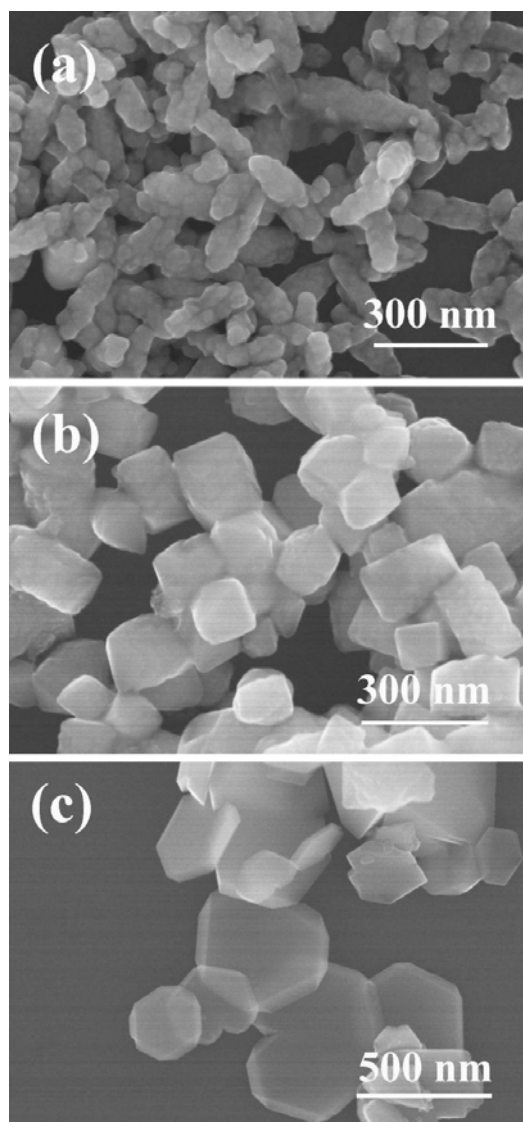


图 1 在不同浓度 NaOH 溶液中制备得到的 BiFeO₃ 纳米结构 SEM 图: (a) 0.5 M; (b) 2 M; (c) 4 M

Figure 1 SEM images of the BiFeO₃ nanostructures obtained with various concentration of NaOH: (a) 0.5 M, (b) 2 M; (c) 4 M

加到 2 M 时生成了大量的 BiFeO₃ 小立方体。从图 1 (b) 可以看出, 这些小立方体的边长从 100 nm 到 200 nm 不等。根据钙钛矿 BiFeO₃ 材料的结构对称性和相关研究发现^[39], 所有立方体的晶面暴露为 {100}_c 面。不同晶面暴露会影响光催化剂的催化性能。当继续增加 NaOH 溶液的浓度到 4 M 时, 生成了大量不规则的类似六边形的纳米片, 其长度从 200 nm 到 500 nm 不等, 但厚度只有 50 nm 左右, 如图 1 (c) 所示。纳米片叠在另一个纳米片的上面, 甚至可以看到下一层纳米片的轮廓。纳米片的厚度很小, 有利于缩短光生载流子扩散到表面的时间。更为有趣的是, 纳米片其中一条边有不同程度内凹的切角, 这将有可能导致不同的晶面暴露。BiFeO₃ 纳米片形貌均匀且表面比较平坦, 说明该结构的结晶性较好。之前有文献报道 BiFeO₃ 微米片结构为 (012) 晶面暴露, 其尺寸大约为 8 μm, 厚度大约在 510 nm ~ 550 nm 之间。与之相比, 我们制得的纳米片尺寸更小, 厚度更薄。各向异性和独特的尺寸效应将会让纳米材料具有独特的物理和化学性质。

为了进一步研究不同形貌 BiFeO₃ 的晶面暴露情况, 用以分析其晶体结构, 采用高分辨透射电镜 (HRTEM) 对其进行了观察, 结果如图 2 所示。图 2 (a) ~ (c) 分别为纺锤体、立方体和纳米片结构的 HRTEM 图像, 图 2 (d) ~ (f) 分别为与之对应的 SAED 图。从图 2 (a)、(b) 中可以看到, 这两个样品的晶格间距均为 3.96 Å, 沿 (012) 方向, 说明纺锤体和立方体 BiFeO₃ 均为菱形相结构。而从图 2 (c) 中可以看出, BiFeO₃ 纳米片的晶格间距为 2.82 Å, 与菱形相 (104) 晶面

(JCPDS card No. 86-1518) 相对应。图 2 (d) 是由圆点组成的不连续衍射环, 说明纺锤体 BiFeO₃ 是多晶结构, 且结晶性较好。图 2 (e) 为周期性方形衍射点阵, 说明 BiFeO₃ 立方体形成了较好的单晶结构。图 2 (f) 也是由圆点组成的不连续的衍射环, 说明 BiFeO₃ 纳米片也是多晶结构, 但与纺锤体的衍射环有所不同。SAED 图显示出清晰的晶格结构, 再次证明 BiFeO₃ 产物是纯相结晶的, 并没有观察到对应于第二相或杂相的衍射斑点。

在可见光照射下, 用降解甲基橙溶液来表征 BiFeO₃ 纳米结构的催化性能, 测试前先将溶液置于黑暗环境中搅拌 1 h, 以使溶液达到吸附/脱附平衡。为了排除其他因素, 在相同实验条件下选取没有加入催化剂的甲基橙溶液进行空白测试。实验结果如图 3 所示: 三种结构的催化剂都具有一定的光催化活性。其中, BiFeO₃ 立方体和纺锤体在 180 min 照射后, 分别降解染料 38.7% 和 49.8%; 而 BiFeO₃ 纳米片在相同的实验条件下降解染料达到了 69.1%, 表现出最高的降解效率。

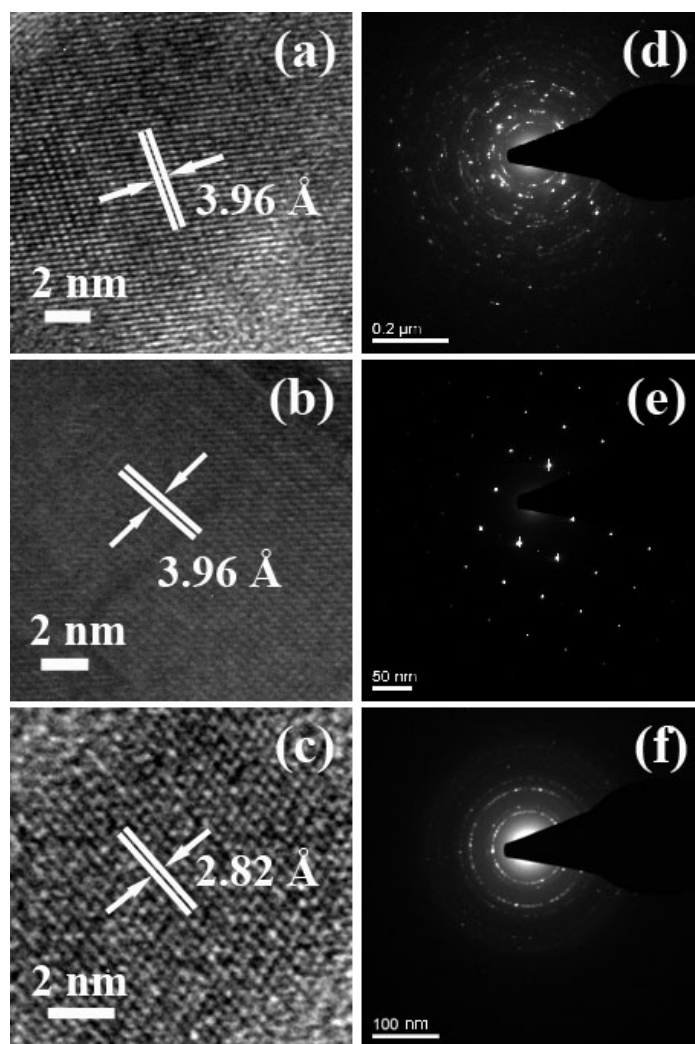


图 2 BiFeO₃ 样品的 HRTEM 图和相应的 SAED 图: (a) 纺锤体; (b) 立方体; (c) 纳米片
Figure 2 HRTEM images and corresponding SAED patterns of the BiFeO₃ samples:
(a) spindles; (b) cubes; (c) plates.

BiFeO₃ 纳米结构的光学性能与其形貌和暴露晶面密切相关。纳米片结构光催化性能提高的原因可能是因为光催化过程中激发的电荷到达了不同的暴露晶面。同时, 基于图 2 所示结果, 可以推断 (104) 晶面的暴露是 BiFeO₃ 纳米片获得较高催化活性的关键因素。

3 g-C₃N₄/BiFeO₃ 可见光催化性能研究

扩大催化剂吸光范围, 进行有效的带隙调控, 结合两种窄禁带宽度的半导体制备复合物催化剂的研究引起了人们的兴趣^[40]。

石墨相氮化碳 (g-C₃N₄) 由于其禁带宽度 (约为 2.7 eV) 较窄, 且具有无毒、量多和稳定

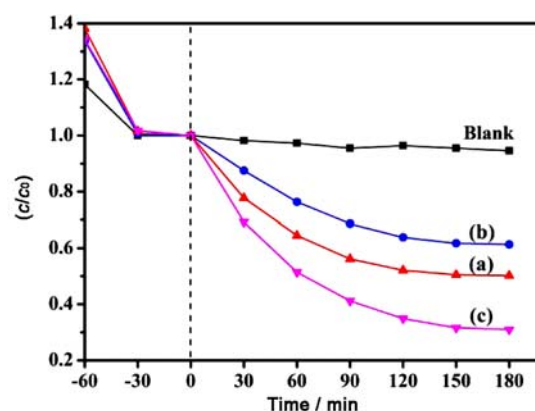


图 3 室温下不同催化剂降解甲基橙溶液的催化活性: (a) 纺锤体; (b) 立方体; (c) 纳米片
Figure 3 Photocatalytic activity of different catalysts for the degradation of MO solution at room temperature: (a) spindles; (b) cubes; (c) plates

性高等优点, 逐渐成为非金属光催化剂的首选材料^[41]。为了提高光催化活性, 人们进行了大量的实验尝试, 其中比较成功的方法是将 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与其他半导体结合以形成复合物或者异质结, 这样就可以切实有效地抑制光生电子-空穴对的再次复合^[42]。近年来, 关于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化剂相关报道的数量呈上升趋势。如 Wang 等人^[43]利用单层 C_3N_4 制备的 $\text{C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合光催化剂表现出较高的催化性能, 其催化效率比纯 Bi_2WO_6 高出 68.9%。Xu 等人^[44]成功制备了 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-Ag}_2\text{O}$ 异质结催化剂, 其中质量比为 1:4 的样品能在 4 min 内快速降解甲基橙染料接近 50%, 并在 30 min 降解 90% 左右。

另一方面, 同时具有铁电和铁磁性的 BiFeO_3 一直作为一种重要的多铁材料被广泛研究, 自从发现了其光催化特性后, 近年来有不少学者对其在光催化方面的应用进行了研究^[23,24]。由于具有相对较窄的禁带宽度 (约 2.2 eV 左右)^[45], 铁酸铋基的光催化剂表现出较强的可见光吸收能力, 因此在可见光照射下可表现出优异的光伏特性。在之前的报道中, Zhu 等人^[46]用 BiFeO_3 纳米粒子修饰 TiO_2 纳米管形成 $\text{BiFeO}_3/\text{TiO}_2$ 复合物, 大大提高了可见光利用率, 光响应能力显著增强。最近, 随着碳纳米材料研究的火热, 将 BiFeO_3 与碳材料结合形成复合物的研究成为热点。如 Li 等人^[47]报道了将 BiFeO_3 纳米粒子修饰在石墨烯纳米片表面, 成功制备出复合物催化剂, 其在可见光照射下光降解刚果红有机染料的速率比纯 BiFeO_3 粒子高出 6 倍。

为了增加光生载流子的分离效率, 从而提高光催化活性, 在室温下, 我们采用绿色环保方法首次合成了一种新颖的 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiFeO}_3$ 复合物催化剂。据我们所知, 至今尚未有合成和应用 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiFeO}_3$ 纳米复合物在可见光照射下降解有机污染物的报道。

采用透射电镜 (TEM) 测试了所制备的 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiFeO}_3$ 纳米复合物的分布状态和结构。图 4 (e) 为纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 TEM 照片, 表现为典型的少层堆叠层状结构。当 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 含量为 10% 时, BiFeO_3 纳米

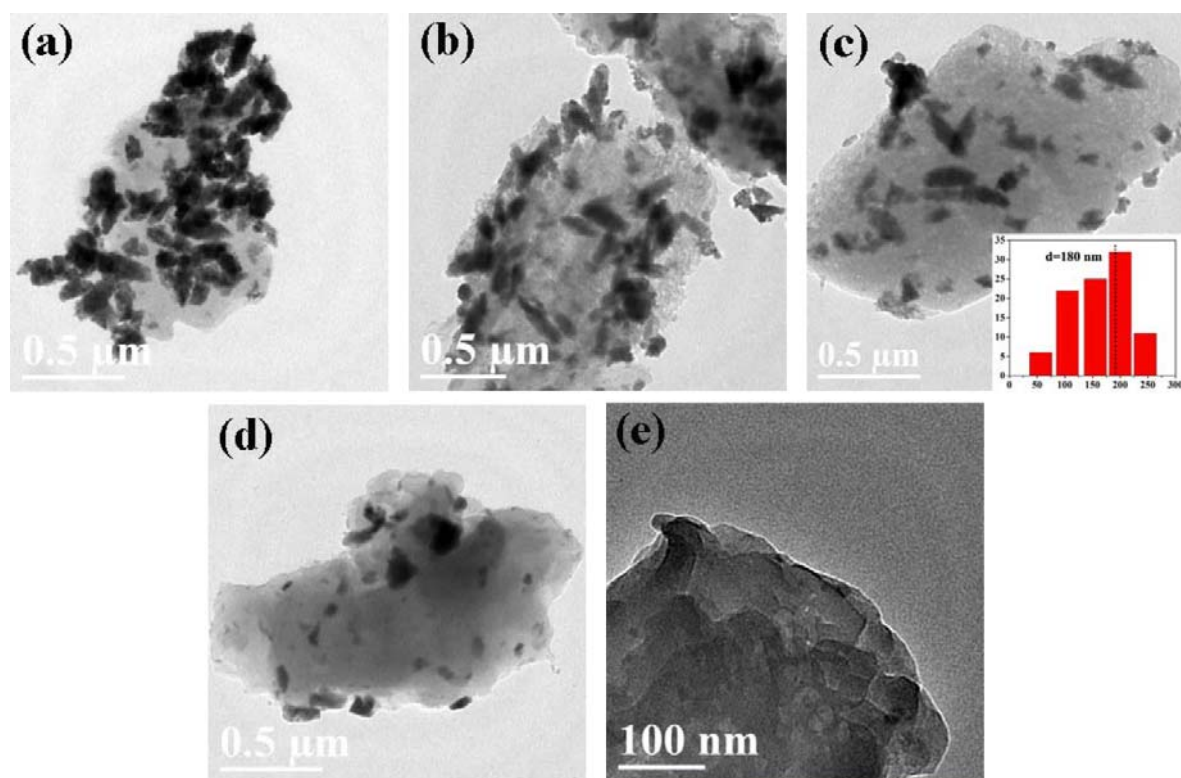


图 4 含量分别为 (a) 10%、(b) 30%、(c) 50%、(d) 80% 的 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiFeO}_3$ 及 (e) 纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米结构的 TEM 照片。(c) 中插图纺锤体 BiFeO_3 纳米粒子的晶粒分布

Figure 4 TEM images of (a) 10%, (b) 30%, (b) 50% and (b) 80% $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiFeO}_3$ and (e) pure $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Inset un (c) is the size distribution of spindle-like BiFeO_3 nanoparticles

粒子附着于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 片表面, 分布均匀, 如图 4 (a) 所示。随着 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 含量增加到 30% , 附着于单个 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 片表面的 BiFeO_3 纳米粒子数量显著减少, 该现象随着 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 含量的继续增加表现得更为明显, 如图 4 (c)、(d) 所示。通过观察可以发现, 随着 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 含量的增加, BiFeO_3 纳米粒子的分散均匀性越来越好。但当 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 浓度为最大值 80% 时, BiFeO_3 粒子的分散均匀性反而变差了, 这说明复合材料中 BiFeO_3 的形貌与均匀性与其含量有关。取 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 含量为 50% 的样品测试了 BiFeO_3 纳米粒子的粒径分布情况。从相应的粒径分布柱状图 [图 4 (c) 中插图] 可以看出, 粒子的尺寸分布均匀, 主要集中在 50 nm ~ 250 nm 范围内, 平均粒径值约为 180 nm。通过以上的讨论, 可以推断 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{BiFeO}_3$ 光催化剂中两种成分的质量配比强烈影响着该复合物的界面接触情况, 这也可能促进电子-空穴对的分离, 从而促进光催化反应的进行^[48]。

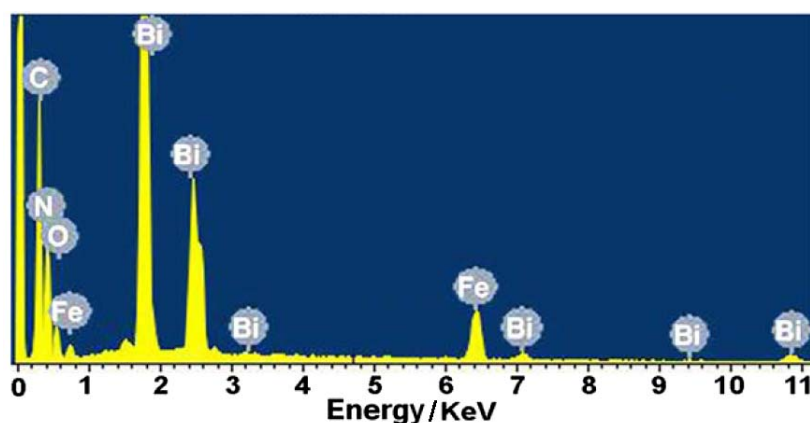


图 5 含量 50% 的 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{BiFeO}_3$ 样品的 EDS 图谱
Figure 5 EDS of the 50% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{BiFeO}_3$ sample

此外, 我们还测试了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 含量为 50% 的 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{BiFeO}_3$ 样品 EDS 图谱, 在选区范围内发现了 C、N、O、Fe 和 Bi 元素, 如图 5 所示。基于以上 SEM-EDS 和 TEM 的研究可以推断, 采用两步合成法成功制备了一系列不同质量配比的 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{BiFeO}_3$ 复合物。

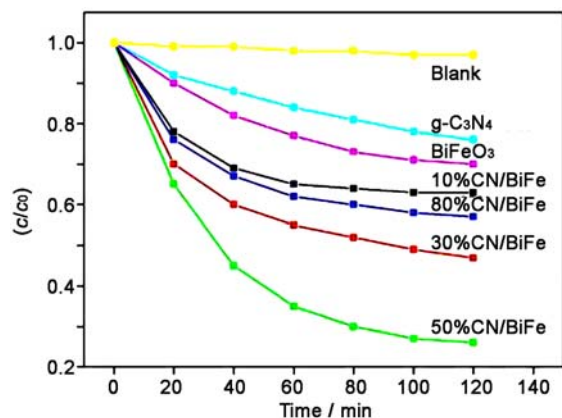


图 6 室温下多种催化剂可见光照射降解甲基橙溶液的光催化活性曲线

Figure 6 Photocatalytic activity of different catalysts for the degradation of MO solution under visible light irradiation at room temperature

为评价 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{BiFeO}_3$ 复合样品的光催化性能, 将其在可见光照射下降解甲基橙有机溶液。测试前将溶液置于黑暗环境中搅拌 30 min, 使溶液达到吸附/脱附平衡。图 6 为纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、纯 BiFeO_3 和多种 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 含量的 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{BiFeO}_3$ 样品的催化降解图。从图中可以清楚地看到, 在可见光照射下, 单纯的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 BiFeO_3 样品具有一定的光催化活性, 120 min 降解甲基橙接近 30%。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 含量为 10% 的复合样品比纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 BiFeO_3 的降解效果更好, 随着 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 含量的增加, 复合催化剂的降解效果显著提高。当 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 含量增加到 50% 时, $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{BiFeO}_3$ 复合催化剂的降解效率达到最大值 75%。继续增加 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 含量, 复合催化剂的降解效果反而下降, 其中 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 含量为 80% 的催化剂降解水

平介于含量为 10% 和 30% 的样品之间。该测试结果说明, $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{BiFeO}_3$ 复合催化剂降解甲基橙的性能与两者的质量比有密切关系。为了评价该复合催化剂的光催化性能, 我们将 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 含量为 50% 的 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{BiFeO}_3$ 光催化剂与之前由 Zang 等人^[49]制备的 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$ 进行了比较。实验结果表明, $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$ 是一种可见光响应的无毒的复合物催化剂, 在可见光照射 2 h 后, 该催化剂降解甲基橙溶液大约为 50% 左右, 该效率大大低于我们所制备的光催化剂。

通过以上研究说明, $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{BiFeO}_3$ 纳米复合物中光生载流子的再次复合是影响其性能的至关重要的因素, 抑制了电子和空穴的再次复合就能相应提高光催化活性。因此, 选择能带位置和带隙值大小合适的半导体催化剂进行复合, 是有效提高光催化剂性能的切实可行的方法之一。

4 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}/\text{rGO}$ 复合物可见光催化性能研究

作为过渡金属氧化物大家族成员, 铁酸铋由于其重要的物理性质和广泛的应用引起了研究者们极大的兴趣^[50]。 BiFeO_3 是一种常见的典型钙钛矿结构铁酸铋, 在室温下同时具有铁电性和铁磁性^[51]。由于其较窄的禁带宽度 (约为 2.2 eV)^[52], BiFeO_3 也作为一种重要的可见光响应催化剂用于有机染料降解和分解水制氢中^[53]。

与钙钛矿型 BiFeO_3 相比, 之前的报道很少把关注点集中在 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ 上, 仅仅把它作为杂相, 是反应的副产物, 更少人去研究其光学等性质。已有学者首次用顶部籽晶溶液生长技术制备了 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ 单晶, 并测试了其光学吸收性质^[54]。由于 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ 具有较窄的禁带宽度 (1.8 eV), 它一直被认为是可选的可见光响应材料^[55]。作为典型的软铋矿化合物, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ 在可见光照射下降解有机染料同样展现出较好的光催化活性^[56]。需要特别强调的是, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ 是具有超顺磁性的^[57], 这一优点将为该光催化剂的有效分离和复合提供了额外的帮助。

石墨烯是最重要的二维碳材料, 其较大的表面积和优秀的导电性引起了广泛的关注和研究^[58]。然而, 在半导体和石墨烯之间仍然存在着较弱的相互作用和不充分的界面接触, 而氧化还原石墨烯 (rGO) 含氧官能团表现出与半导体紧密的界面接触和较强的相互作用。我们前期的研究工作通过绿色环保的两步液相法成功制备了新颖的 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}/\text{rGO}$ 催化剂。当将 BiFeO_3 加入到 rGO 溶液中后, 发生了室温下菱方相到软铋矿相的相变。有趣的是, 反应后 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ 仍然保持了纺锤体形貌。纺锤形 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ 纳米粒子均匀附着于 rGO 纳米片表面, 据我们所知, 该纺锤体形貌是首次报道。值得注意的是, 室温相变对其潜在的应用有非常重要的意义。

用 XRD 表征了纯 BiFeO_3 和 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}/\text{rGO}$ 复合催化剂的晶相, 结果如图 7 所示。从图中可以看到, 所有样品的衍射峰强度较高, 结晶性较好。图中 BG1, BG2, BG3 和 BG5 分别表示原始添加的 BiFeO_3 质量百分比为 10%, 20%, 30% 和 50%。对于没有添加 rGO 的纯 BiFeO_3 样品, 其衍射峰都与 R3c 空间群的菱形相 BiFeO_3 对应 (JCPDS card No. 86-1518), 存在微量的不纯杂相。有趣的是, 添加有 rGO 的 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}/\text{rGO}$ 纳米复合物更倾向于形成软铋矿相的 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (JCPDS card No. 46-0416)。 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ 是一种重

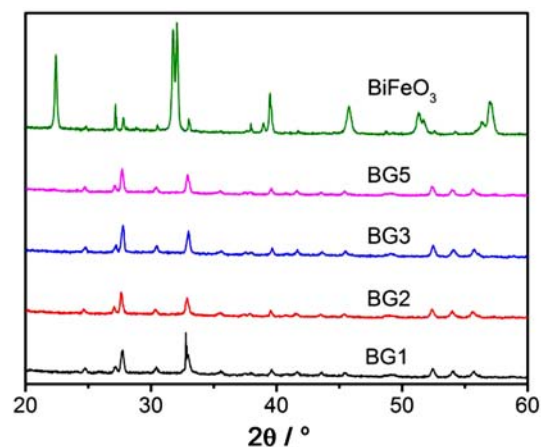


图 7 BiFeO_3 样品和各种 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}/\text{rGO}$ 复合物的 XRD 图
Figure 7 XRD patterns of BiFeO_3 and various $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}/\text{rGO}$ nanocomposites

要的体心立方晶体结构三元氧化物, 晶格常数约为 1.018 nm, 属 $I23$ 空间群^[59]。之前曾有报道 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ 晶格中存在偶极矩, 能有效提高电子和空穴的分离^[60], 从而提高光催化活性。由于大量含氧基团的存在, rGO 可以影响反应溶液的酸碱度, 从而逐渐抑制含铁氧化物的产生^[61]。Jiang 等人实验中发现, 控制溶液的酸碱度可以生成铁含量较低的软铋矿 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ 。

与 rGO 复合后, 菱形相 BiFeO_3 消失, 转变为软铋矿相的 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ 。 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ 依旧保持了纺锤体的形貌。图 8 所示为 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ /rGO 纳米复合物的 SEM 照片。从图中可以看到, 二维的 rGO 厚度很薄, 如同丝绸面纱的褶皱波纹, 纺锤形的 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ 纳米粒子随机地吸附于 rGO 纳米片表面。由于 rGO 的特殊形貌, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ 可以分散在 rGO 两侧的表面, 有效抑制了 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ 的聚集。当前驱物 BiFeO_3 的量很少时, 相同尺寸范围内生成的 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ 纳米粒子数量也较少, 如图 8 (a)。随着合成过程中 BiFeO_3 加入量的增加, 越来越多的纺锤体吸附于纳米片表面, 如图 8 (b) ~ (d)。 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ 纺锤体表面依旧是粗糙不光滑的, 这样就增加了样品比表面积, 使得催化反应中能与反应物有效接触, 从而提高催化剂的光催化活性。由于包裹了纺锤体 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ 颗粒, rGO 纳米片的局部起了褶皱。从图中可以清楚地看到, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ 纺锤体明暗程度并不相同, 说明 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ 颗粒是位于纳米片两侧的, 加入部分被 rGO 纳米片包裹, 这些都有效地阻止了 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ 粒子的团聚, 分散性较好。从测试结果同样可以看出, rGO 是相当薄的二维结构, 这将有效地提高复合催化剂的比表面积^[62]。rGO 纳米片的相互连接以形成开口结构, 进一步阻止颗粒团聚在一起, 可以提高表面颗粒的分散性, 从而提高了复合物的稳定性^[63]。

采用甲基橙溶液在可见光下照射来表征 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ /rGO 纳米复合物的光催化性能, 结果如图 9 所示。在测试之前, 将添加有催化剂的悬浊液置于黑暗环境中, 并施以磁力搅拌 1 h 以达到吸附/脱附

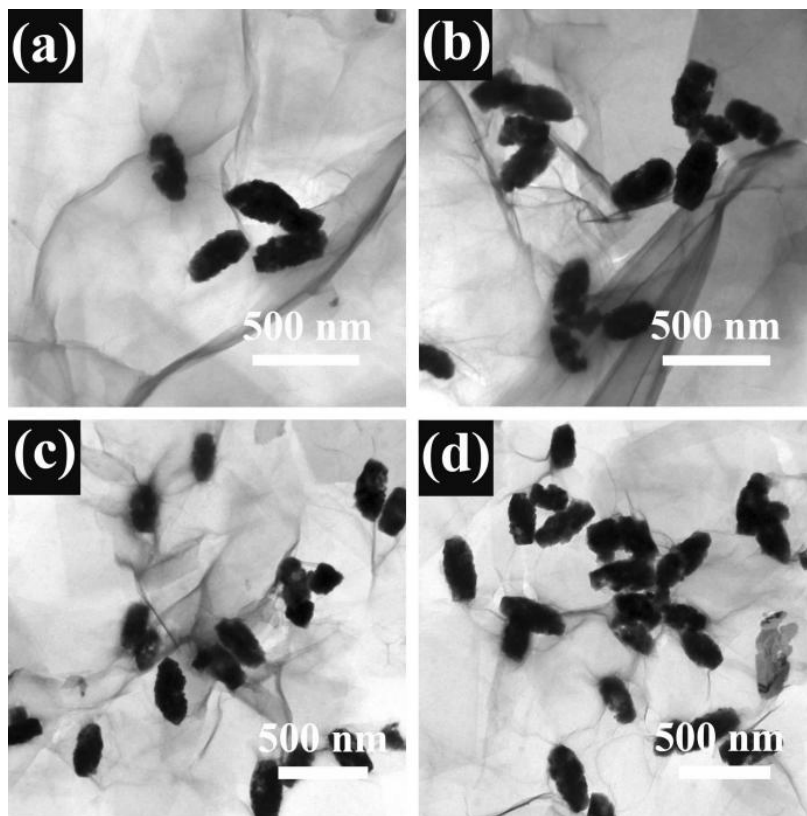


图 8 各种 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ /rGO 复合物的 TEM 图: (a) BG1; (b) BG2; (c) BG3; (d) BG5
Figure 8 TEM images of the $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ /rGO nanocomposites: (a)BG1; (b)BG2; (c)BG3; (d) BG5

平衡。为了排除其他因素的影响,在相同条件下做了空白测试以作比对。从图中可以看出,在未添加光催化剂的情况下,甲基橙的浓度变化几乎呈现一条水平线,说明该条件下,甲基橙的降解微乎其微,是可以忽略的。纯相 BiFeO_3 在 3 h 照射后降解效率达到约 48%。在同样的实验条件下,四个 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}/\text{rGO}$ 纳米复合物样品的降解效率均有所提升,其中 BG1 样品的降解效率达到 74%,而降解效果最佳的 BG3 样品的效率已接近 90%,远高于纯的 BiFeO_3 光催化剂,这一性能已接近国际主流复合光催化剂的效率。这一结果与紫外-可见测试中推断相一致。光催化性能提高的主要原因在于, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}/\text{rGO}$ 纳米复合物光吸收的增加^[64],界面结构处光生载流子的传输,使得光生电子和空穴的再次复合率降低,从而有效提高了光催化效率。

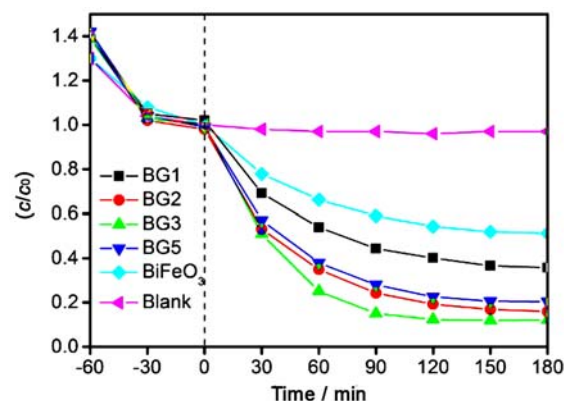


图9 各催化剂在室温下降解甲基橙溶液的光催化活性

Figure 9 Photocatalytic activity of different catalysts for the degradation of MO solution at room temperature

5 总结及展望

作者所在课题组系统研究了铁酸铋材料的生长条件,通过总结规律,实现了对铁酸铋材料的形貌调节和尺寸可控制备。通过与二维碳材料 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 rGO 的复合,成功制备了新颖的复合光催化剂且可见光催化性能较好。

未来的工作将继续研究铁酸铋与其他材料复合的制备探索与可见光催化性能。结合铁酸铋材料同时具有铁磁和铁电的特性,尝试探索其与光催化等光学特性的联系,将电场和磁场的作用引入到铁酸铋的生长条件中,探索电磁作用对粒子生长的影响。引入电磁耦合等理论,进一步深入探究复合催化剂的催化机理。

铁酸铋作为一种新型的可见光响应半导体光催化材料,其在新能源和环境污染治理方面的优势已经逐渐体现。通过研究其纳米结构的可控制备、基于具有不同催化活性晶面暴露的铁酸铋纳米复合结构的组装以及在可见光催化领域的应用,拓宽铁酸铋的应用领域,具有十分重要的理论和实际意义。

参考文献

- [1] DHANANJEYAN MR, AVEDU V, RENGANATHEN R. A study on the photocatalytic reactions of TiO_2 with certain pyrimidine bases: effects of dopants (Fe^{3+}) and calcinations [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2000, 151: 217-223.
- [2] KAMAT PV, FOX MA, FATIADI A J. Photoinduced electron storage and surface plasmon modulation in $\text{Ag}@\text{TiO}_2$ clusters [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1994, 106: 1191-1196.
- [3] MARIA IL. Heterogeneous photocatalysis: transition metal ions in photocatalytic systems [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1999, 23 (2): 89-114.
- [4] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. *Nature*, 1972, 238 (5358): 37-38.
- [5] ENACHE DI, EDEARDS JK, LANDON P, et al. Solvent-free oxidation of primary alcohols to aldehydes using $\text{Au-Pd}/\text{TiO}_2$ catalysts [J]. *Science*, 2006, 311 (5759): 362-365.

- [6] ZHANG Q, DUNDENEAU C, ZHOU X, et al. ZnO nanostructures for dye-sensitized solar cells [J]. *Advanced Materials*, 2009, 21: 4087–4108.
- [7] SUN H, ZHAO X, ZHANG L, et al. Origin of the enhanced visible photocatalytic activity in (N,C)-codoped ZnS studied from density functional theory [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115: 2218–2227.
- [8] IWASHINA K, KUDO A. Rh-doped SrTiO₃ photocatalyst electrode showing cathodic photocurrent for water splitting under visible light irradiation [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133: 13272–13275.
- [9] MIZOGUCHI H, UEDA K, ORITA M, et al. Decomposition of water by a CaTiO₃ photocatalyst under UV light irradiation [J]. *Materials Research Bulletin*, 2002, 37: 2401–2406.
- [10] HWANG D, KIM H, LEE J, et al. Photocatalytic hydrogen production from water over M-doped La₂Ti₂O₇ (M=Cr, Fe) under visible light irradiation ($\lambda > 420$ nm) [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109 (6): 2093–2102.
- [11] CUMMINGS C, MARKEN F, PETER L, et al. New insights into water splitting at mesoporous α -Fe₂O₃ films: a study by modulated transmittance and impedance spectroscopies [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134: 1228–1234.
- [12] SMITH R, PREVOT M, FAGAN R, et al. Photochemical route for accessing amorphous metal oxide materials for water oxidation catalysis [J]. *Science*, 2013, 340: 60–63.
- [13] ZONG X, YAN HJ, WU GP, et al. Enhancement of photocatalytic H₂ evolution on CdS by loading MoS₂ as cocatalyst under visible light irradiation [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130 (23): 7176–7177.
- [14] LI YG, WANG HL, XIE LM, et al. MoS₂ nanoparticles grown on graphene: an advanced catalyst for the hydrogen evolution reaction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133 (13): 7296–7299.
- [15] FU X, WANG X, CHEN Z, et al. Photocatalytic performance of tetragonal and cubic β -In₂S₃ for the water splitting under visible light irradiation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 95: 393–399.
- [16] TIAN J, SANG YH, YU GW, et al. A Bi₂WO₆-based hybrid photocatalyst with broad spectrum photocatalytic properties under UV, visible, and near-infrared irradiation [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25: 5075–5080.
- [17] PARK Y, KANG D, CHIO K. Marked enhancement in electron-hole separation achieved in the low bias region using electrochemically prepared Mo-doped BiVO₄ photoanodes [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16: 1238–1246.
- [18] LI Q, GUO BD, YU JG, et al. Highly efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen production of CdS-cluster-decorated graphene nanosheets [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133: 10878–10884.
- [19] XIAO M, WANG L, HUANG X, et al. Synthesis and characterization of WO₃/titanate nanotubes nanocomposite with enhanced photocatalytic properties [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 470 (1): 486–491.
- [20] ZHANG J, WANG Y, JIN J, et al. Efficient visible-light photocatalytic hydrogen evolution and enhanced photostability of core/shell CdS/g-C₃N₄ nanowires [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5: 10317–10324.
- [21] GAO F, YUAN Y, WANG K, et al. Preparation and photoabsorption characterization of BiFeO₃ nanowires [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89 (10): No. 102506.
- [22] LUO J, MAGGARD P. Hydrothermal synthesis and photocatalytic activities of SrTiO₃-coated Fe₂O₃ and BiFeO₃ [J]. *Advanced Materials*, 2006, 18: 514–516.
- [23] GAO F, CHEN X, YIN K, et al. Visible-light photocatalytic properties of weak magnetic BiFeO₃ nanoparticles [J]. *Advanced Materials*, 2007, 19: 2889–2891.
- [24] HUO YN, MIAO M, ZHANG Y, et al. Aerosol-spraying preparation of a mesoporous hollow spherical BiFeO₃ visible photocatalyst with enhanced activity and durability [J]. *Chemical Communications*, 2011, 47: 2089–2091.

- [25] MONIZ SJA, QUESADA-CABREEA R, BLACKMAN CS, et al. A simple, low-cost CVD route to thin films of BiFeO_3 for efficient water photo-oxidation [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2: 2922–2927.
- [26] FEI LF, YUAN JK, HU YM, et al. Visible light responsive perovskite BiFeO_3 pills and rods with dominant $\{111\}$ c facets [J]. *Crystal Growth Design*, 2011, 11: 1049–1053.
- [27] LI S, ZHANG JM, KIBRIA MG, et al. Remarkably enhanced photocatalytic activity of laser ablated Au nanoparticle decorated BiFeO_3 nanowires under visible-light [J]. *Chemical Communications*, 2013, 49: 5856–5858.
- [28] 印会鸣. 铋基氧化物材料的制备及其光催化性能研究[D]. 济南: 山东大学硕士学位论文, 2007.
- [29] YAO WF, WANG H, XU XH, et al. Sillenites materials as novel photocatalysts for methyl orange decomposition [J]. *Chemical Physics Letters*, 2003, 377 (5): 501–506.
- [30] CASSELL AM, LI J, STEVENS RMD, et al. Vertically aligned carbon nanotube heterojunctions [J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 85 (12): 2364–2366.
- [31] UETSUKA H, HENDERSON M, SASAHARA A, et al. Formate adsorption on the (111) surface of Rutile TiO_2 [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108 (36): 13706–13710.
- [32] JIANG Z, LU X, JIANG D, et al. Natural leaves-assisted synthesis of nitrogen-doped, carbon-rich nanodots-sensitized, Ag-loaded anatase TiO_2 square nanosheets with dominant $\{001\}$ facets and their enhanced catalytic applications [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1: 14963–14972.
- [33] LI Y, SHEN WJ. Morphology-dependent nanocatalysts: rod-shaped oxides [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43: 1543–1574.
- [34] LIU GG, WANG T, ZHOU W, et al. Crystal-facet-dependent hot-electron transfer in plasmonic-Au/semiconductor heterostructures for efficient solar photocatalysis [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3: 7538–7542.
- [35] WANG X, ZHUANG J, PENG Q, et al. A general strategy for nanocrystal synthesis [J]. *Nature*, 2005, 437: 121–124.
- [36] YANG YC, LIU Y, WEI JH, et al. Electrospun nanofibers of p-type BiFeO_3 /n-type TiO_2 hetero-junctions with enhanced visible-light photocatalytic activity [J]. *RSC Advances*, 2014, 4: 31941–31947.
- [37] QIN F, ZHAO HP, LI GF, et al. Size-tunable fabrication of multifunctional Bi_2O_3 porous nanospheres for photocatalysis, bacteria inactivation and template-synthesis [J]. *Nanoscale*, 2014, 6: 5402–5409.
- [38] ZHANG J, WANG Q, WANG LH, et al. Layer-controllable WS_2 -reduced graphene oxide hybrid nanosheets with high electrocatalytic activity for hydrogen evolution [J]. *Nanoscale*, 2015, 7: 10391–10397.
- [39] LI S, LIN YH, ZHANG BP, et al. Controlled fabrication of BiFeO_3 uniform microcrystals and their magnetic and photocatalytic behaviors [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114: 2903–2908.
- [40] FU J, CHANG BB, TIAN YL, et al. Novel C_3N_4 -CdS composite photocatalysts with organic–inorganic heterojunctions: in situ synthesis, exceptional activity, high stability and photocatalytic mechanism [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1: 3083–3090.
- [41] WANG XC, MAEDA K, THOMAS A, et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light [J]. *Nature Materials* 2009, 8: 76–80.
- [42] TIAN YL, CHANG BB, LU JL, et al. Hydrothermal synthesis of Graphitic Carbon Nitride- Bi_2WO_6 heterojunctions with enhanced visible light photocatalytic activities [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5: 7079–7085.
- [43] WANG YJ, BAI XJ, PAN CS, et al. Enhancement of photocatalytic activity of Bi_2WO_6 hybridized with graphite-like C_3N_4 [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22: 11568–11573.
- [44] XU M, HAN L, DONG SJ. Facile fabrication of highly efficient g- C_3N_4 / Ag_2O heterostructured photocatalysts with enhanced visible-light photocatalytic activity [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5: 12533–12540.
- [45] LI Z, SHEN Y, GUAN Y, et al. Bandgap engineering and enhanced interface coupling of graphene- BiFeO_3 nanocomposites as efficient photocatalysts under visible light [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014,

- 2: 1967–1973.
- [46] ZHU AS, ZHAO QD, LI XY, et al. BiFeO₃/TiO₂ nanotube arrays composite electrode: construction, characterization, and enhanced photoelectrochemical properties [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6: 671–679.
- [47] LI ZX, SHEN Y, YANG CG, et al. Significant enhancement in the visible light photocatalytic properties of BiFeO₃-graphene nanohybrids [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1: 823–829.
- [48] KUMAR S, SURENDAR T, KUMAR B, et al. Synthesis of magnetically separable and recyclable g-C₃N₄-Fe₃O₄ hybrid nanocomposites with enhanced photocatalytic performance under visible-light irradiation [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117: 26135–26143.
- [49] ZANG YP, LI LP, ZUO Y, et al. Facile synthesis of composite g-C₃N₄/WO₃: a nontoxic photocatalyst with excellent catalytic activity under visible light [J]. RSC Advances, 2013, 3: 13646–13650.
- [50] SUN B, LI CM. Light-controlled resistive switching memory of multiferroic BiMnO₃ nanowire arrays [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17: 6718–6721.
- [51] MAO WW, WANG XF, CHU L, et al. Simultaneous enhancement of magnetic and ferroelectric properties in Dy and Cr co-doped BiFeO₃ nanoparticles [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, 18: 6399–6405.
- [52] CHOI T, LEE S, CHOI YJ, et al. Switchable ferroelectric diode and photovoltaic effect in BiFeO₃ [J]. Science, 2009, 324: 63–66.
- [53] AN J, ZHU L, WANG N, et al. Photo-fenton like degradation of tetrabromobisphenol A with graphene-BiFeO₃ composite as a catalyst [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 219: 225–237.
- [54] BOROWIER MT, MAJCHROWSKI A, ZMIJA J, et al. Crystal growth and optical properties of iron sillenite Bi₂₅FeO₄₀ [C] // RULTKOWSKI J, ROGALSKI A. *Solid State Crystals 2002: Crystalline Materials for Optoelectronics*. International Society for Optics and Photonics, 2003: 26–30.
- [55] LI JM, SONG JY, CHEN JG, et al. PVA (Polyvinyl Alcohol)-assisted hydrothermal preparation of Bi₂₅FeO₄₀ and its photocatalytic activity [J]. MRS Online Proceedings Library Archive, 2010, 1217: No. 1217-Y03–22.
- [56] ZHANG L, ZHANG X, ZOU Y, et al. Hydrothermal synthesis, influencing factors and excellent photocatalytic performance of novel nanoparticle-assembled Bi₂₅FeO₄₀ tetrahedrons [J]. CrystEngComm, 2015, 17: 6527–6537.
- [57] TAN GQ, ZHENG YQ, MIAO HY, et al. Controllable microwave hydrothermal synthesis of bismuth ferrites and photocatalytic characterization [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2012, 95: 280–289.
- [58] CHEN RD, SONG YX, WANG ZK, et al. Porous nickel disulfide/reduced graphene oxide nanohybrids with improved electrocatalytic performance for hydrogen evolution [J]. Catalysis Communications, 2016, 85: 26–29.
- [59] DU Y, CHENG ZX, YU ZW, et al. Hydrothermal synthesized bismuth ferrites particles: thermodynamic, structural, and magnetic properties [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2012, 12 (2): 1684–1687.
- [60] LU JB, DAI Y, ZHU YT, et al. Density functional characterization of pure and alkaline earth metal-doped Bi₁₂GeO₂₀, Bi₁₂SiO₂₀, and Bi₁₂TiO₂₀ photocatalysts [J]. ChemCatChem, 2011, 3 (2): 378–385.
- [61] SUN AW, CHEN H, SONG CY, et al. Magnetic Bi₂₅FeO₄₀-graphene catalyst and its high visible-light photocatalytic performance [J]. RSC Advances, 2013, 3 (13): 4332–4340.
- [62] PAN LK, LIU XJ, SUN Z, et al. Nanophotocatalysts via microwave-assisted solution-phase synthesis for efficient photocatalysis [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1 (29): 8299–8326.
- [63] WU ZS, SUN Y, TAN YZ, et al. Three-dimensional graphene-based macro- and mesoporous frameworks for high-performance electrochemical capacitive energy storage [J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134: 19532–19535.
- [64] WOAN K, PYRGIO TAKIS G, SIGMUND W. Photocatalytic carbon-nanotube-TiO₂ composites. Advanced Materials, 2009, 21 (21): 2233–2239.

※ ※



王兴福,男,江苏泰州人,高级实验师。本科毕业于扬州大学物理学专业,硕士毕业于扬州大学凝聚态物理专业,博士毕业于南京邮电大学光学工程专业。2007年6月在南京邮电大学参加工作至今,现为理学院物理实验教学中心教师。主要研究兴趣为纳米材料、多铁材料和二维材料的合成与催化性能表征、微纳器件制作与电学性质测试。先后在 J. Colloid Interface Sci., J. Alloys Compd., RSC Advances, Phys. Chem. Chem. Phys. 等 SCI 收录刊物发表多篇学术论文,并申请多项发明专利。主持江苏省普通高校研究生科研创新计划(KYLX15_0848),并参与多项国家自科基金项目的研究。



李兴鳌,湖北利川人,博士,二级教授、博士生导师、湖北省有突出贡献中青年专家、江苏省教学名师,南京邮电大学理学院院长。从事物理、材料、光学工程等学科领域的研究工作,主要研究方向为光电信息材料与器件。近年来在氮化物半导体材料、多铁性材料、钙钛矿太阳能电池等的制备、性能及其应用等方面有所研究。主持国家自然科学基金项目4项、江苏省自然科学基金1项,主要参与863计划项目1项和江苏省科技支撑项目1项。在 ACS Applied Materials & Interfaces、Journal of Materials Chemistry A、Nanoscale、Journal of Power Sources、Physical Chemistry Chemical Physics、Solar Energy 等国内外学术期刊上公开发表 SCI 收录论文 100 余篇。