



新型 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 光阳极的制备及其 光电催化降解有机物性能

王子衿, 刘芳洋, 贾 明, 蒋良兴, 赖延清, 李 劼

(中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083)

摘 要: 采用化学水浴法制备 Bi_2O_3 薄膜, 并通过电沉积结合后退火工艺在其表面负载 ZnFe_2O_4 进行改性, 通过 XRD、SEM、Raman、XPS、UV-vis 等对 Bi_2O_3 样品及 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 复合薄膜进行表征。以制备的薄膜作为光电极, 研究其光电化学性能, 并首次报道其在光电催化降解有机污染物中的应用。结果表明: ZnFe_2O_4 的复合拓宽 Bi_2O_3 的吸光范围, 提高光吸收系数, 抑制光电化学反应过程中光生载流子的复合, 从而使 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 复合薄膜在 Na_2SO_4 溶液中的光响应电流密度是纯相材料的 4 倍左右, AM1.5 光照下的光电降解亚甲基蓝性能相比于 Bi_2O_3 有明显提高。

关键词: 异质结; $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$; 光电化学; 降解

文章编号: 1004-0609(2021)-05-1320-10

中图分类号: TF80

文献标志码: A

引文格式: 王子衿, 刘芳洋, 贾 明, 等. 新型 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 光阳极的制备及其光电催化降解有机物性能[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(5): 1320–1329. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36436

WANG Zi-jin, LIU Fang-yang, JIA Ming, et al. Preparation and photoelectrochemical property of novel $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ photoanode[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(5): 1320–1329. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36436

随着社会的发展, 能源危机和环境污染问题越来越严重, 染料、杀菌剂、油污、有机溶剂等工业废水中的有机污染物普遍具有毒性和致癌性, 对人类产生极大的危害^[1-3]。如何高效、环保、节能地去除这些有机物成为关注的焦点。在各种处理方法中, 半导体光电催化技术因具有“环境友好”以及高效温和的特点而被广泛研究, 其利用太阳能分解水产生氢气并将有机污染物矿化成对环境温和的二氧化碳和水^[4-6]。在已开发的众多半导体材料中, 铋系氧化物由于 Bi 6s 和 O 2p 轨道的杂化效应使其相比于 TiO_2 , ZnO 等传统半导体材料对可见光响应更好^[7]。然而由于光生电子空穴对的严重复合, 纯相氧化铋的光电催化效率较低。为了解决这一问题, 研究者们通过负载稀有金属作为助催化剂的方式提升材料的光电催化性能^[8-9]。但是大部分助催

化剂(Pt, Au)非常昂贵并且利用率低, 因此寻找一种具有高可见光响应、理想能带结构的半导体材料与 Bi_2O_3 形成异质结构就变得尤为关键。铁基氧化物半导体材料由于其禁带宽度小, 对光的利用范围可拓宽至可见光区域, 并且成本低廉, 稳定性高, 对环境友好, 自身的磁性使其便于回收等特点, 在光电催化领域展现出了良好的应用前景^[10-15]。然而, 目前为止有关 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 薄膜光电极的研究还未见报道。

本文通过化学水浴法合成 Bi_2O_3 基底, 采用电沉积结合后退火工艺制备复合 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 光电极。通过对比 Bi_2O_3 样品与 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 复合电极的结构, 形态及光电化学性能发现, ZnFe_2O_4 的复合有效提升了薄膜的吸光能力与可见光响应。并作为敏化剂与 Bi_2O_3 形成了异质结构, 减少了载流子

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51674298); 湖南省自然科学基金资助项目(2017JJ3384); 第 63 批中国博士后科学基金资助项目(2018M630910)

收稿日期: 2020-06-25; **修订日期:** 2021-03-31

通信作者: 蒋良兴, 教授, 博士; 电话: 0731-88830649; E-mail: lxjiang@csu.edu.cn

在材料体相和表面的复合, 提高了光生电子空穴对的分离效率, 实现了材料光电化学性能的提升。

1 实验

1.1 试剂

实验所用试剂包括: $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 浓 HNO_3 (国药集团药业股份有限公司生产), $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 三乙醇胺 (TEOA), NaOH (上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产), 以上试剂均为分析纯。实验用水为去离子水。

1.1.1 Bi_2O_3 电极的制备

首先对 FTO 基底进行清洗: 丙酮超声清洗 15 min, 氨水超声清洗 15 min, 无水乙醇超声清洗 15 min, 去离子水 ($18.2 \text{ M}\Omega/\text{cm}$) 超声清洗 15 min, 最后氮气吹干备用。称取一定量的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶解于去离子水中, 获得 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 溶液, 加入适量的 TEOA, 逐滴添加 NaOH 饱和溶液调节反应体系的 pH 至 13 左右; 将干燥洁净的 FTO 玻璃放入溶液中, 恒温 60°C 下水浴反应 120 min。样品用去离子水冲洗干净后在空气中 350°C 下退火 1 h, 加热速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, 然后自然冷却至室温。

1.1.2 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 复合电极的制备

称取一定量的 FeSO_4 溶解于去离子水中, 获得 FeSO_4 溶液, 以预先制备的 Bi_2O_3 为阳极, 石墨电极为阴极, 饱和甘汞电极为参比电极在 FeSO_4 溶液中持续电沉积 1 h。沉积过程在常温无搅拌下进行, 沉积电压为 1 V。配制 20 mL 1 mol/L 的乙酸锌溶液, 取 0.5 mL 乙酸锌溶液滴到沉积后的薄膜上, 400°C 下空烧 1 h, 加热速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, 自然冷却至室温。薄膜退火后浸入 1 mol/L 的 NaOH 溶液中 1 h, 除去薄膜表面多余的 ZnO 。最后将薄膜冲洗干净, 吹干备用。

1.2 材料的表征及检测技术

通过 X 射线衍射仪 (XRD, Rigaku-TTRIII, $\text{Cu K}\alpha$ ($1.54056 \text{ \AA}$), 250 mA, 40 kV) 表征样品的晶体结构。通过场发射扫描电子显微镜 (SEM, Zeiss, MERLIN compact, 10 kV) 表征样品的形貌和结构, 通过紫外-可见分光光度计 (UV-vis, Shimadzu) 表征样品的吸光性能并通过台阶仪 (Veeco, Dektak150 Surface Profiler) 测试薄膜的厚度并计算样品的光吸

收系数及禁带宽度。通过 X 射线光电子能谱仪 (XPS, Thermo fisher Scientific, K-Alpha⁺) 表征样品的元素组成及结合方式。沉积过程及 (光) 电化学性能测试均在 PARSTAT4000 电化学工作站中进行。

1.3 Bi_2O_3 与 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 电极光电催化降解亚甲基蓝

称取一定量的亚甲基蓝溶解于去离子水中, 获得亚甲基蓝溶液, 称取一定量的 Na_2SO_4 溶解于溶液中作为电解质。亚甲基蓝溶液预先在暗态下搅拌 30 min 达到吸脱附平衡。以 Bi_2O_3 电极或 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 电极为阳极, 石墨电极为阴极, 饱和甘汞电极为参比电极, 在 AM1.5 光照下进行亚甲基蓝的光电降解实验, 外加偏压为 1 V。反应每 1 h 取一次样, 在紫外可见分光光度计上测定 627 nm 下的吸光值, 降解效果用以下公式表示:

$$\eta = \frac{(A_0 - A_t)}{A_0} \quad (1)$$

式中: η 为亚甲基蓝去除率; A_0 为亚甲基蓝溶液的初始吸光度; A_t 为反应时间为 t 时亚甲基蓝溶液的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 样品表征

2.1.1 XRD 分析

图 1 所示为 Bi_2O_3 薄膜与 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 复合薄膜的 XRD 谱。根据 XRD 谱可知, Bi_2O_3 的主要衍射峰与 PDF 标准卡片 (JCPDS No. 65-1209) 一致。其

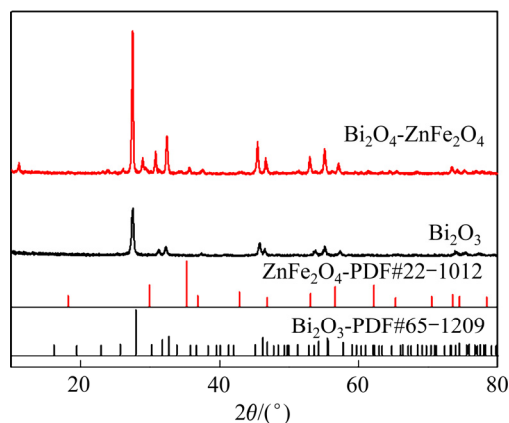


图 1 Bi_2O_3 薄膜与 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 复合薄膜的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of Bi_2O_3 film and $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ composite film

中在 2θ 为 27.945° 、 31.754° 、 32.687° 、 46.215° 、 46.900° 的衍射峰分别对应 Bi_2O_3 晶体的 (201)、(002)、(220)、(222)、(400) 晶面, 表明实验成功合成了纯相四方型 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [16-17]。复合改性后材料在 2θ 为 29.919° 、 35.264° 、 42.844° 、 65.339° 出现新的衍射峰, 和标准卡片(JCPDS No. 22-1012)相匹配, 分别对应 ZnFe_2O_4 晶体的 (220)、(311)、(400)、(531) 晶面 [18-19]。证明电沉积结合后退火工艺成功合成了 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 复合材料, 并且复合后 Bi_2O_3 的衍射

峰强度增大, 峰型更加尖锐, 说明后退火工艺使 Bi_2O_3 基底的结晶性增加。

2.1.2 XPS 分析

图 2 所示为 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 复合薄膜的 XPS 全谱图及 Bi、Zn、Fe、O 的分峰拟合结果。从 XPS 全谱(见图 2(a))可知样品表面主要由 Bi、O、Fe、Zn 这四种元素(C 为仪器校正元素)组成。图 2(b)所示为 Bi 4f 的高分辨 XPS 图谱, 电子结合能为 164.1 eV 和 159.1 eV 的峰对应 Bi 4f_{5/2} 与 Bi 4f_{7/2} 的

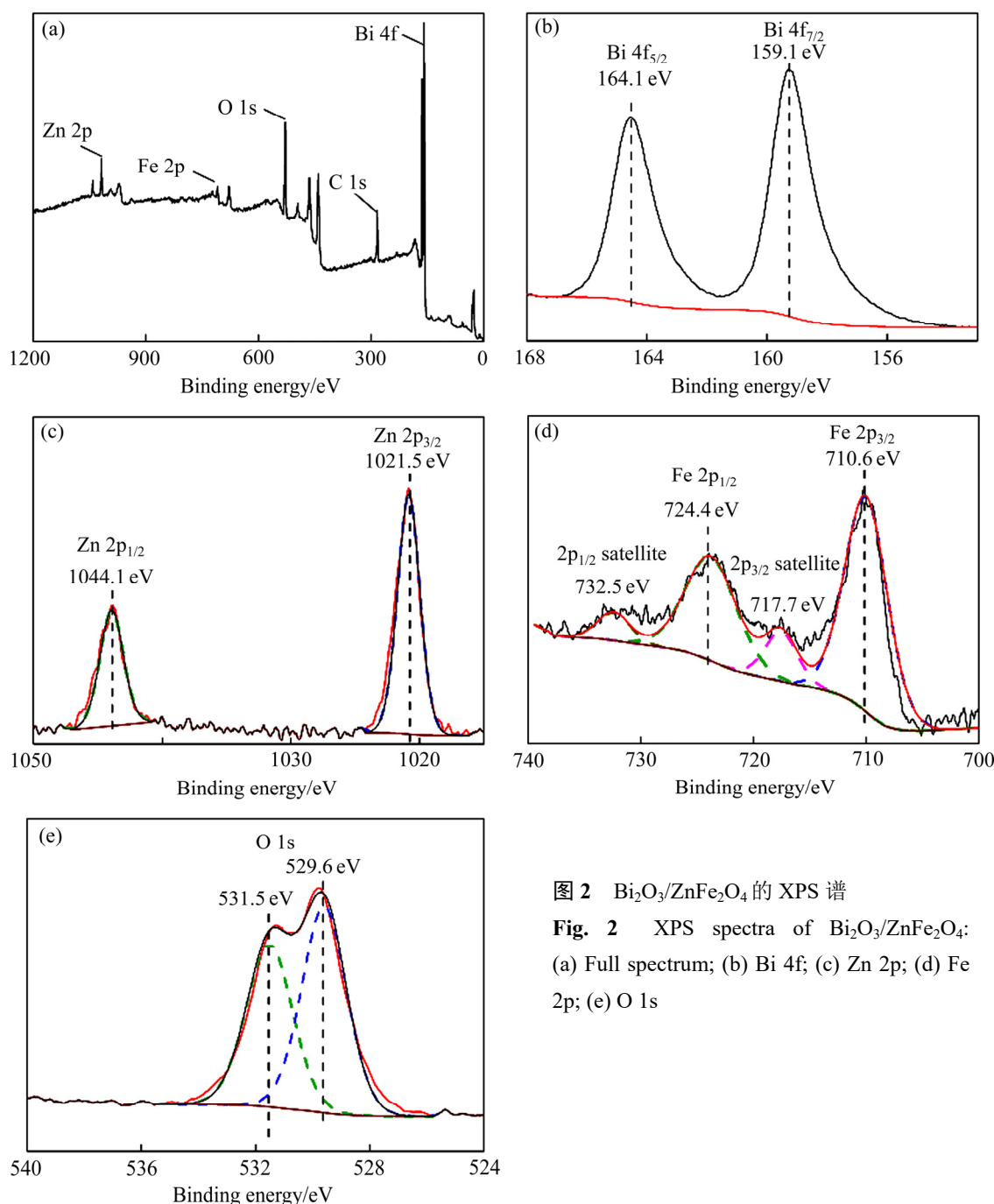


图 2 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 的 XPS 谱

Fig. 2 XPS spectra of $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$: (a) Full spectrum; (b) Bi 4f; (c) Zn 2p; (d) Fe 2p; (e) O 1s

电子, 说明 Bi 主要以+3 价的形式存在^[8, 16, 20-21]。图 2(c)所示为 Zn 2p 的高分辨 XPS 图谱, 电子结合能为 1044.1 eV 和 1021.5 eV 的峰对应 Zn 2p_{1/2} 和 Zn 2p_{3/2} 的电子, 说明 Zn 主要以+2 价的形式存在^[11]。图 2(d)所示为 Fe 2p 的高分辨 XPS 图谱, 通过拟合可知, 电子结合能在 724.4 eV 和 710.6 eV 处的峰与文献中 ZnFe_2O_4 的 Fe 2p_{1/2} 和 Fe 2p_{3/2} 一致, 另外, 732.5 eV 和 717.7 eV 的卫星峰确认了 Fe 在复合薄膜中为+3 价^[22-24]。图 2(e)为 O 1s 的高分辨 XPS 谱, $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 表面 O 1s 的峰较复杂, 经分峰拟合得最大峰值分别为 531.5 eV 和 529.6 eV。其中 531.5 eV 的峰与材料表面的缺陷、污染物或其他组分有关, 例如氢氧根或吸附氧等^[25-26]。529.6 eV 的峰和 Bi_2O_3 与 ZnFe_2O_4 的 O^{2-} 的峰对应^[27-29]。其中, Bi 4f_{5/2} 与 Bi 4f_{7/2} 的电子结合能与 NIST 数据库中 Bi_2O_3 (CAS Registry No: 1304-76-3)的 Bi 峰相比均出现负偏移, 可能是由于 Bi_2O_3 与 ZnFe_2O_4 之间化学键合使界面电子重新排列, 使 Bi 的化学态发生了变化, 这对光生载流子在界面的传输是十分有利的^[12]。

2.1.3 SEM 分析

图 3(a)和(b)所示为 Bi_2O_3 与 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 复合薄膜的表面形貌图。 Bi_2O_3 呈片状, 长度约 2 μm , 表面比较光滑, $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 薄膜比较粗糙并在表面发现大量颗粒状物质, 图 3(c)~(e)所示为 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 薄膜 Bi、Fe、Zn 的面扫描图谱, 薄膜上检测到了 Fe 和 Zn 的分布, 结合之前 XRD 和 XPS 的测试结果可以确认 ZnFe_2O_4 颗粒均匀负载在 Bi_2O_3 片上, ZnFe_2O_4 的复合使 Bi_2O_3 表面变粗糙, 从而可增大薄膜的比表面积。复合材料的大比表面积为光电催化反应提供了更多的活性位点, 缩短光生电子空穴的迁移距离, 从而改善材料的光电催化性能^[30-31]。

2.2 复合薄膜的光电催化活性

2.2.1 吸光性能

通过测量紫外-可见分光光谱表征 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 复合薄膜吸光性能, 如图 4(a)所示, ZnFe_2O_4 的复合使薄膜的光透过率明显降低, 提升了材料的

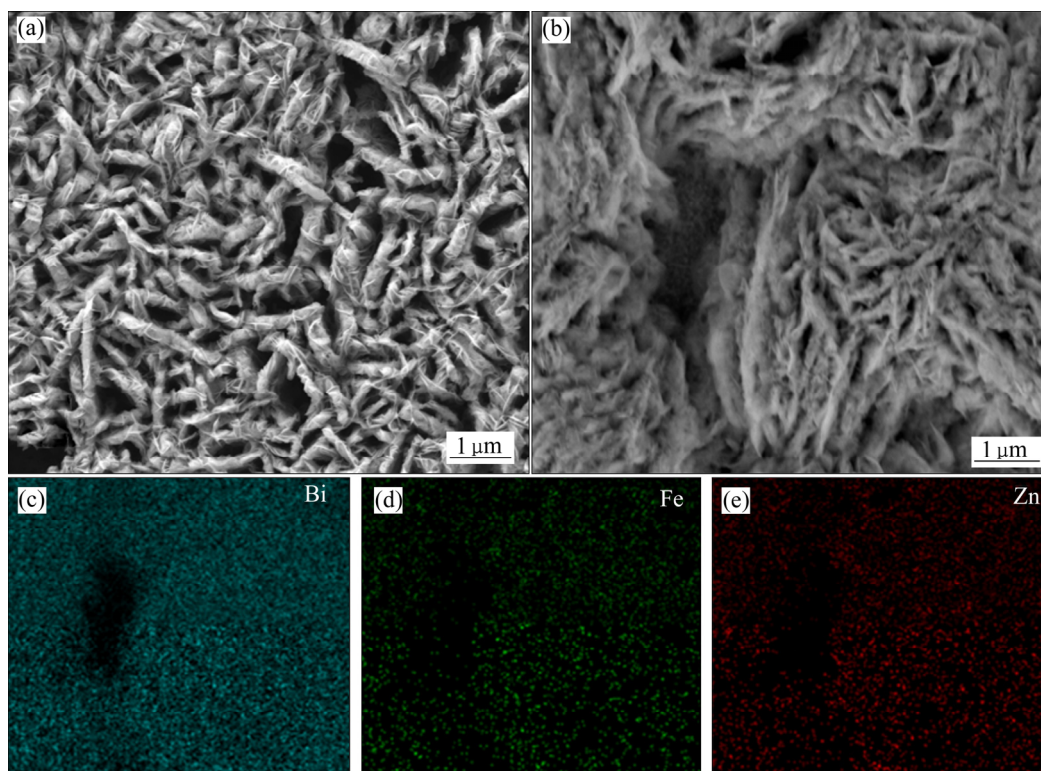


图 3 Bi_2O_3 薄膜与 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 复合薄膜的表面形貌以及 Bi, Fe, Z 的面扫描元素分布

Fig. 3 Surface morphologies of Bi_2O_3 film(a) and $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ composite film(b), and Bi(c), Fe(d), Zn(e) surface scan elements distribution of Fig. 3(b)

光吸收能力,提高了薄膜的光吸收系数,促进了材料对可见光的捕获。根据 Kubelka-Munk 公式计算 Bi_2O_3 和 ZnFe_2O_4 的禁带宽度:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2} \quad (2)$$

式中: h 为普朗克常数; ν 为光子的频率, Hz; E_g 为半导体的禁带宽度, eV; n 为常数。如图 4(d)所示, Bi_2O_3 和 ZnFe_2O_4 均为直接带隙半导体, Bi_2O_3 的禁带宽度为 2.29 eV, ZnFe_2O_4 的禁带宽度为 1.92 eV, 与文献[33-34]报道的一致。

2.2.2 光电化学性能

在三电极体系中测试材料的光电化学性能, 电解质为 1 mol/L 的 Na_2SO_4 溶液。测试过程中, 入射光从薄膜一侧入射。图 5(a)所示为 Bi_2O_3 与 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 在斩光情况下的 $I-V$ 曲线。在 AM1.5 光源的照射下, Bi_2O_3 与 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 均有光电流信号。其中 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 复合薄膜光电流达约 $4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (1.2V (vs RHE)), 是 Bi_2O_3 的 4 倍左右。与 Bi_2O_3 相比, $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 复合薄膜的“尖峰”现象有所降

低, “尖峰”现象是由于光生电子-空穴对复合或光电催化过程中组分的副反应引起的^[32], 这说明 ZnFe_2O_4 的负载减少了光生载流子的复合。通过测量 Bi_2O_3 与 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 的电化学阻抗谱(见图 5(b))发现, $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 复合薄膜具有更小的 Nyquist 圆弧半径, 说明光生载流子在传输的过程中阻抗减小^[2, 19, 35], 从侧面证实了 Bi_2O_3 与 ZnFe_2O_4 之间异质结的形成。复合后, 薄膜的暗电流有所减小, 说明薄膜的稳定性有所提高, 从 XRD 谱可知, 这可能与复合薄膜中 Bi_2O_3 结晶性更好有关。通过测量 Bi_2O_3 和 ZnFe_2O_4 的莫特-肖特基曲线(见图 5(c)和(d))可知, Bi_2O_3 与 ZnFe_2O_4 均为 N 型半导体^[36-37], 通过将直线部分外延到 X 轴上取截距得 Bi_2O_3 的平带电位为 0.58 V (vs RHE), 高于 ZnFe_2O_4 (0.25 V (vs RHE)), 根据文献调研, 大多数 N 型半导体的导带电位约在平带电位以上 0.2 V^[38-40]。 Bi_2O_3 与 ZnFe_2O_4 的导带电位约为 0.38 V 和 0.05 V (vs RHE), 结合 UV-vis 计算的禁带宽度, Bi_2O_3 与 ZnFe_2O_4 的价带电位估计为 2.67 V 和 1.97 V (vs

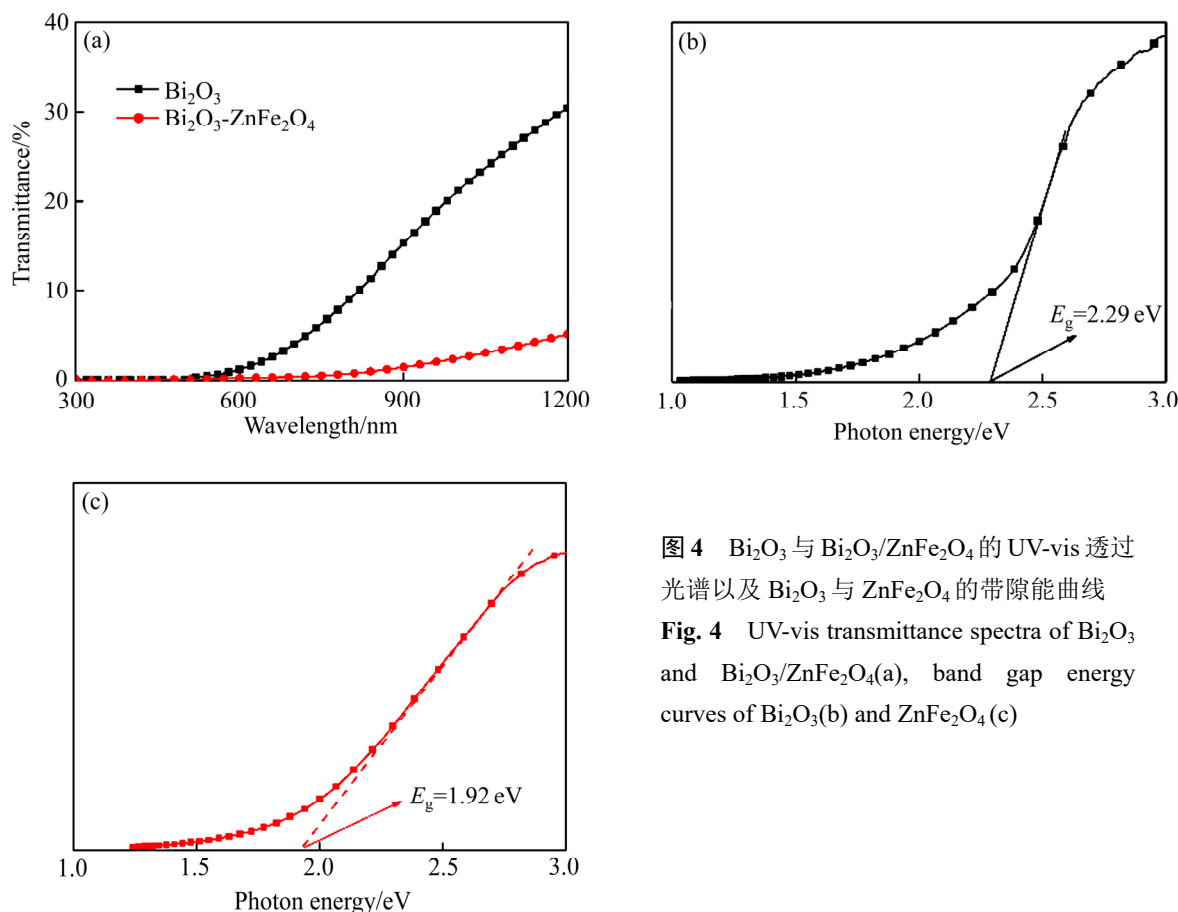


图4 Bi_2O_3 与 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 的 UV-vis 透过光谱以及 Bi_2O_3 与 ZnFe_2O_4 的带隙能曲线
Fig. 4 UV-vis transmittance spectra of Bi_2O_3 and $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ (a), band gap energy curves of Bi_2O_3 (b) and ZnFe_2O_4 (c)

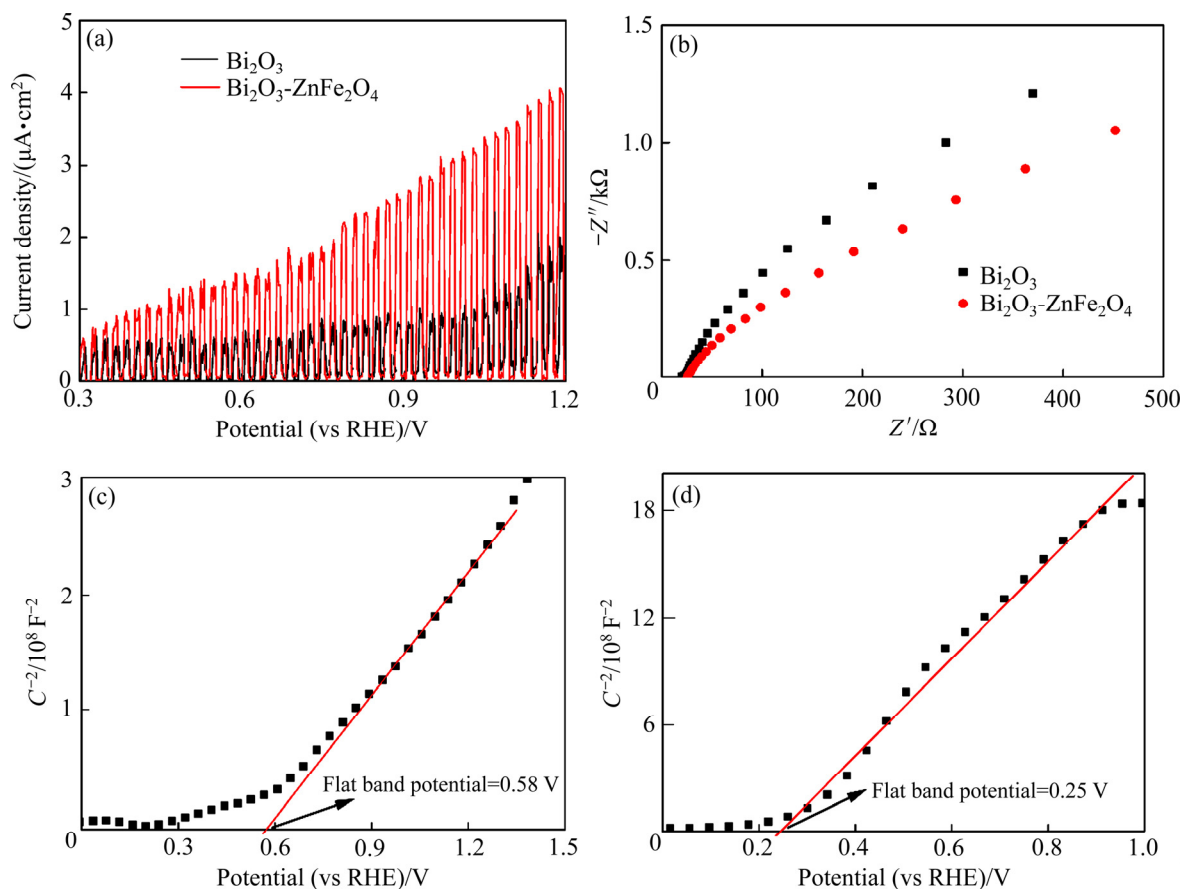


图5 Bi_2O_3 与 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 的光电响应曲线、 Bi_2O_3 与 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 的交流阻抗图以及 Bi_2O_3 和 ZnFe_2O_4 的莫特-肖特基曲线

Fig. 5 Photoelectric response curves of Bi_2O_3 and $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ (a), AC impedance diagram of Bi_2O_3 and $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ (b) and Mott-schottky curve of Bi_2O_3 (c) and ZnFe_2O_4 (d)

RHE), Bi_2O_3 的导带和价带位置均低于 ZnFe_2O_4 的导带和价带位置, 满足 type-II 型异质结构的形成条件^[41-43]。光照下, 电子-空穴对被激发并在自建电场的作用下向相反方向移动, 成功抑制了光生载流子的复合, 从而使复合薄膜的光电流明显提高。

2.2.3 光电催化降解亚甲基蓝

实验以亚甲基蓝为目标降解物考察 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 电极的光电催化氧化性能, 图 6(a)和(b)所示分别为 Bi_2O_3 (a)与 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ (b)电极光电降解过程中亚甲基蓝的紫外-可见吸收光谱, 627 nm 处吸收峰为亚甲基蓝的特征峰, 595 nm 处的肩峰为亚甲基蓝的二聚物^[44]。根据 Bi_2O_3 与 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 电极光电降解亚甲基蓝的去除率随时间变化曲线(见图 6(d))可知, Bi_2O_3 电极光照 4 h 后亚

甲基蓝去除率为 30.4%, 溶液中亚甲基蓝浓度趋于平稳, 材料对亚甲基蓝的降解效果达到饱和。 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 电极在 4 h 内亚甲基蓝去除率达到 42.9%, 较 Bi_2O_3 电极有显著提升, 同时亚甲基蓝的浓度曲线仍保持下降趋势, 因此, 优化光电化学池的结构, 充分发挥光电化学池的性能是后续研究需要解决的问题。由光电降解过程中 Bi_2O_3 与 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 电极的电流-时间曲线(见图 6(c))可知, 在整个降解过程中, $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 电极相比 Bi_2O_3 具有更大的光电催化降解电流, 与其光吸收性能和光电化学性能一致, 意味着其具有更强的光电降解能力。光电降解实验结果再次证明了 ZnFe_2O_4 的复合改善了 Bi_2O_3 的光电转换效率, 提升了材料的光电催化性能。

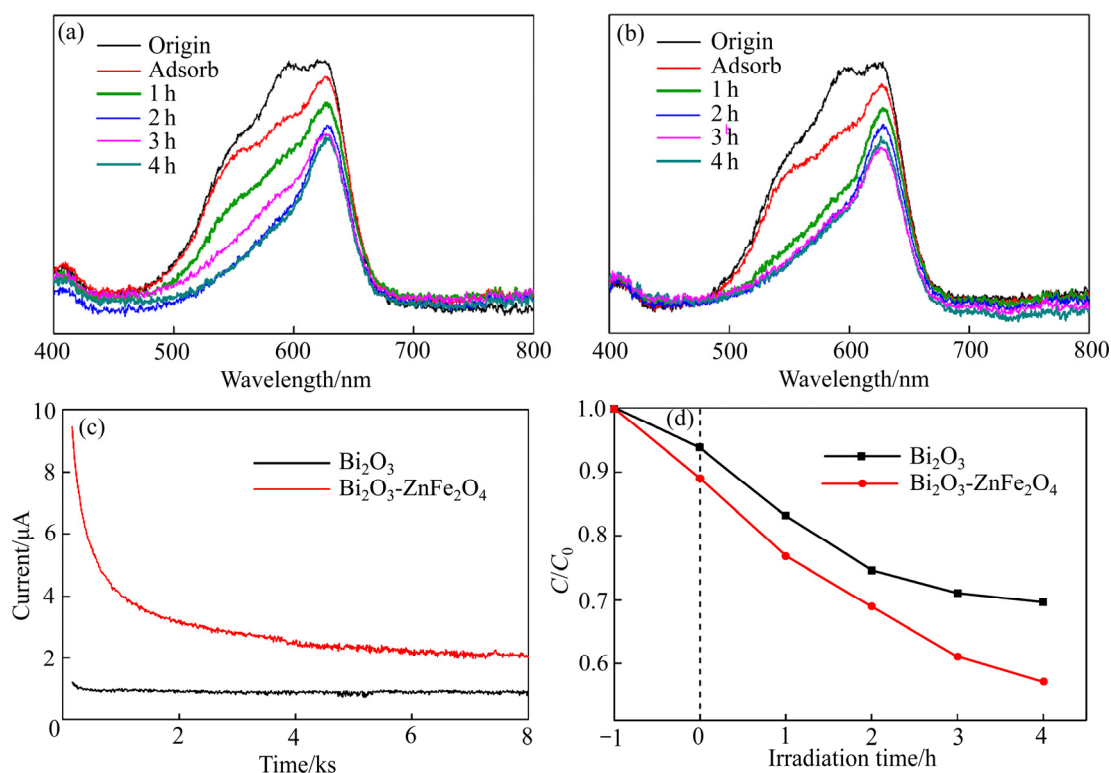


图6 亚甲基蓝紫外-可见吸收光谱在 Bi₂O₃ 与 Bi₂O₃/ZnFe₂O₄ 电极光电降解下随时间的变化曲线、光电降解过程中 Bi₂O₃ 与 Bi₂O₃/ZnFe₂O₄ 电极的电流-时间曲线以及 Bi₂O₃ 与 Bi₂O₃/ZnFe₂O₄ 电极光电降解亚甲基蓝的去除率随时间变化曲线

Fig. 6 UV-visible absorption spectra of methylene blue during photodegradation of Bi₂O₃(a) and Bi₂O₃/ZnFe₂O₄(b) electrodes, current-time curve of Bi₂O₃ and Bi₂O₃/ZnFe₂O₄ electrodes during photodegradation(c) and removal rate of methylene blue photodegradation by Bi₂O₃ and Bi₂O₃/ZnFe₂O₄ electrodes varies with time(d)

3 结论

1) 采用化学水浴法合成了 Bi₂O₃ 基底, 然后通过电沉积结合后退火工艺制备 Bi₂O₃/ZnFe₂O₄ 复合薄膜, 通过 UV-vis、EIS、M-S 等表征手段证明 ZnFe₂O₄ 的复合成功改善了 Bi₂O₃ 薄膜的光电催化性能。Bi₂O₃/ZnFe₂O₄ 电极在 AM1.5 光源照射下 4 h 内亚甲基蓝去除率达到 42.9%, 光电降解性能较 Bi₂O₃ 电极有显著提升并且亚甲基蓝浓度保持下降趋势。

2) 窄带隙 ZnFe₂O₄ 的负载促进了 Bi₂O₃ 对可见光的捕获, 使材料的吸收带边红移, 提高了薄膜的光吸收效率。

3) Bi₂O₃ 与 ZnFe₂O₄ 的复合形成了 type-II 型异质结构, 抑制了光生电子空穴对的复合, 实现了高

密度光子吸收与电荷分离。这些对于光电催化降解有机污染物效率的提高具有重要意义。

REFERENCES

- [1] LUO Ju-hua, YAN Zhu, LIU Rong-qi, et al. Synthesis and excellent visible light photocatalysis performance of magnetic reduced graphene oxide/ZnO/ZnFe₂O₄ composites[J]. RSC Adv, 2017, 7: 23246–23254.
- [2] YANG Jin, CHEN Dai-mei, ZHU Yi, et al. 3D-3D porous Bi₂WO₆/graphene hydrogel composite with excellent synergistic effect of adsorption-enrichment and photocatalytic degradation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 205: 228–237.
- [3] ZHANG Peng, YANG Xiao-yan, ZHAO Zong-bin, et al. One-step synthesis of flowerlike C/Fe₂O₃ nanosheet assembly with superior adsorption capacity and visible light

- photocatalytic performance for dye removal[J]. *Carbon*, 2017, 116: 59–67.
- [4] YANG Heng-yan, WANG Ping, WANG Ding, et al. New understanding on photocatalytic mechanism of nitrogen-doped graphene quantum dots-decorated BiVO₄ nanojunction photocatalysts[J]. *ACS Omega*, 2017, 2: 3766–3773.
- [5] LEE K T, CHUAH X F, CHENG Y C, et al. Pt coupled ZnFe₂O₄ nanocrystals as a breakthrough photocatalyst for Fenton-like processes-photodegradation treatments from hours to seconds[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 18578–18585.
- [6] YAO Yun-jin, CAI Yun-mu, LU Fang, et al. Magnetic ZnFe₂O₄-C₃N₄ hybrid for photocatalytic degradation of aqueous organic pollutants by visible light[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53: 17294–17302.
- [7] SAISON T, CHEMIN N, CHANÉAC C, et al. Bi₂O₃, BiVO₄, and Bi₂WO₆: Impact of surface properties on photocatalytic activity under visible light[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115: 5657–5666.
- [8] HSIEH S H, LEE G J, CHEN C Y, et al. Synthesis of Pt doped Bi₂O₃/RuO₂ photocatalysts for hydrogen production from water splitting using visible light[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2012, 12: 5930–5936.
- [9] MONIZ S J A, BHACHU D, BLACKMAN C S, et al. A novel route to Pt-Bi₂O₃ composite thin films and their application in photo-reduction of water[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2012, 380: 328–335.
- [10] UPRETI A R, LI Y, KHADGI N, et al. Efficient visible light photocatalytic degradation of 17 α -ethinyl estradiol by a multifunctional Ag-AgCl/ZnFe₂O₄ magnetic nanocomposite[J]. *RSC Adv*, 2016, 6: 32761–32769.
- [11] NGUYEN T B, DOONG R A. Fabrication of highly visible-light-responsive ZnFe₂O₄/TiO₂ heterostructures for the enhanced photocatalytic degradation of organic dyes[J]. *RSC Adv*, 2016, 6: 103428–103437.
- [12] ZHANG Fei, LI Xin-yong, ZHAO Qi-dong, et al. Rational design of ZnFe₂O₄/In₂O₃ nanoheterostructures: Efficient photocatalyst for gaseous 1,2-dichlorobenzene degradation and mechanistic insight[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4: 4554–4562.
- [13] DHAL J P, MISHRA B G, HOTA G. Hydrothermal synthesis and enhanced photocatalytic activity of ternary Fe₂O₃/ZnFe₂O₄/ZnO nanocomposite through cascade electron transfer[J]. *RSC Adv*, 2015, 5: 58072–58083.
- [14] KIM T W, CHOI K S. Improving stability and photoelectrochemical performance of BiVO₄ photoanodes in basic media by adding a ZnFe₂O₄ layer[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, 7: 447–451.
- [15] GUO Pei-zhi, CUI Li-jun, WANG Yi-qian, et al. Facile synthesis of ZnFe₂O₄ nanoparticles with tunable magnetic and sensing properties[J]. *Langmuir*, 2013, 29: 8997–9003.
- [16] BREZESINSKI K, OSTERMANN R, HARTMANN P, et al. Exceptional photocatalytic activity of ordered mesoporous β -Bi₂O₃ thin films and electrospun nanofiber mats[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22: 3079–3085.
- [17] XIAO Xin, HU Rui-ping, LIU Chao, et al. Facile large-scale synthesis of β -Bi₂O₃ nanospheres as a highly efficient photocatalyst for the degradation of acetaminophen under visible light irradiation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 140/141: 433–443.
- [18] HAN Li-jun, ZHOU Xue, WAN Li-na, et al. Synthesis of ZnFe₂O₄ nanoplates by succinic acid-assisted hydrothermal route and their photocatalytic degradation of rhodamine B under visible light[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014, 2: 123–130.
- [19] HELAILI N, MITRAN G, POPESCU I, et al. Photoelectrochemical properties of AFe₂O₄ (A=Co,Cu,Zn) ferrosinels for water photo-reduction[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2015, 742: 47–53.
- [20] GE Ming, LI Ya-fei, LIU Lu, et al. Bi₂O₃-Bi₂WO₆ composite microspheres: Hydrothermal synthesis and photocatalytic performances[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115: 5220–5225.
- [21] BALACHANDRAN S, SWAMINATHAN M. Facile fabrication of heterostructured Bi₂O₃-ZnO photocatalyst and its enhanced photocatalytic activity[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116: 26306–26312.
- [22] ZHAO Di, XIAO Ying, WANG Xia, et al. Ultra-high lithium storage capacity achieved by porous ZnFe₂O₄/ α -Fe₂O₃ micro-octahedrons[J]. *Nano Energy*, 2014, 7: 124–133.
- [23] SHARMA Y, SHARMA N, RAO G V S, et al. Li-storage and cyclability of urea combustion derived ZnFe₂O₄ as anode for Li-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53: 2380–2385.
- [24] HOU Yang, LI Xin-yong, ZHAO Qi-dong, et al.

- Electrochemical method for synthesis of a $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ composite nanotube array modified electrode with enhanced photoelectrochemical activity[J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20: 2165–2174.
- [25] WANG Yan, FENG Cai-xia, ZHANG Min, et al. Enhanced visible light photocatalytic activity of N-doped TiO_2 in relation to single-electron-trapped oxygen vacancy and doped-nitrogen[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 100: 84–90.
- [26] ZHAO Xin, YANG Qiu-hua, CUI Jin-jin. XPS study of surface absorbed oxygen of ABO_3 mixed oxides[J]. *Journal of Rare Earths*, 2008, 26: 511–514.
- [27] MCINTYRE N S, COOK M G. X-ray photoelectron studies on some oxides and hydroxides of cobalt, nickel, and copper[J]. *Analytical Chemistry*, 2002, 47: 2208–2213.
- [28] GAO Ying-jun, YIN Ling-hong, KIM Su Jae, et al. Enhanced lithium storage by ZnFe_2O_4 nanofibers as anode materials for lithium-ion battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 296: 565–574.
- [29] UCHIDA K A A. Dynamic XPS measurements on bismuth molybdate surfaces[J]. *Surface Science*, 1996, 357: 170–175.
- [30] SONG Hui, ZHU Li-ping, LI Ya-guang, et al. Preparation of ZnFe_2O_4 nanostructures and highly efficient visible-light-driven hydrogen generation with the assistance of nanoheterostructures[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 8353–8360.
- [31] CAO Jun-yu, XING Juan-juan, ZHANG Yuan-jian, et al. Photoelectrochemical properties of nanomultiple $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ pn junction photoelectrodes[J]. *Langmuir*, 2013, 29: 3116–3124.
- [32] BERGLUND S P, ABDI F F, BOGDANOFF P, et al. Comprehensive evaluation of CuBi_2O_4 as a photocathode material for photoelectrochemical water splitting[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28: 4231–4242.
- [33] XIE Dong, SU Qing-mei, ZHANG Jun, et al. Graphite oxide-assisted sonochemical preparation of $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ nanosheets and their high-efficiency visible light photocatalytic activity[J]. *Journal of Materials Science*, 2013, 49: 218–224.
- [34] ZOU Lei, WANG Hao-ran, YUAN Guo-liang, et al. Magnetically separable $\text{CdS}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ composites with highly efficient photocatalytic activity and photostability under visible light[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2018, 1: 831–838.
- [35] HE Ron-gan, CHENG Kai-yu, WEI Zhe-ying, et al. Room-temperature in situ fabrication and enhanced photocatalytic activity of direct Z-scheme $\text{BiOI}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ photocatalyst[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 465: 964–972.
- [36] KANDI D, MARTHA S, THIRUMURUGAN A, et al. Modification of BiOI microplates with CdS QDs for enhancing stability, optical property, electronic behavior toward rhodamine B decolorization, and photocatalytic hydrogen evolution[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121: 4834–4849.
- [37] VELDURTHI N K, ESWAR N K, SINGH S A, et al. Heterojunction $\text{ZnWO}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ composites with concerted effects and integrated properties for enhanced photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2018, 8: 1083–1093.
- [38] REDDY D A, PARK H, HONG S, et al. Hydrazine-assisted formation of ultrathin MoS_2 nanosheets for enhancing their co-catalytic activity in photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5: 6981–6991.
- [39] LIU Xin, JIN Ai-ling, JIA Yu-shuai, et al. Synergy of adsorption and visible-light photocatalytic degradation of methylene blue by a bifunctional Z-scheme heterojunction of $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 405: 359–371.
- [40] ZENG Chao, HUANG Hong-wei, ZHANG Tie-rui, et al. Fabrication of heterogeneous-phase solid-solution promoting band structure and charge separation for enhancing photocatalytic CO_2 reduction: A case of $\text{Zn}_x\text{Ca}_{1-x}\text{In}_2\text{S}_4$ [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 27773–27783.
- [41] HUANG Zhen-feng, ZOU Ji-jun, PAN Lun, et al. Synergetic promotion on photoactivity and stability of $\text{W}_{18}\text{O}_{49}/\text{TiO}_2$ hybrid[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 147: 167–174.
- [42] HUANG Zhen-feng, SONG Jia-jia, WANG Xin, et al. Switching charge transfer of $\text{C}_3\text{N}_4/\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ from type-II to Z-scheme by interfacial band bending for highly efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Nano Energy*, 2017, 40: 308–316.
- [43] PAN Lun, WANG Song-bo, XIE Jia-wei, et al. Constructing TiO_2 p-n homojunction for photoelectrochemical and photocatalytic hydrogen generation[J]. *Nano Energy*, 2016,

28: 296–303.

- [44] DEPUCCIO D P, BOTELLA P, O'ROURKE B, et al.
Degradation of methylene blue using porous WO_3 ,

$\text{SiO}_2\text{-WO}_3$, and their Au-loaded analogs: Adsorption and photocatalytic studies[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7: 1987–1996.

Preparation and photoelectrochemical property of novel $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ photoanode

WANG Zi-jin, LIU Fang-yang, JIA Ming, JIANG Liang-xing, LAI Yan-qing, LI Jie

(School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Bi_2O_3 thin film was prepared by chemical bath deposition, and ZnFe_2O_4 was prepared by electrodeposition and post-annealing. The Bi_2O_3 and $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ composite films were characterized by XRD, SEM, Raman, XPS and UV-vis. The photoelectrochemical performance of the prepared film as a photoelectrode and its application in photoelectrocatalytic degradation of organic pollutants was studied for the first time. The results show that the load of ZnFe_2O_4 enhances the absorption range of Bi_2O_3 , increases the light absorption coefficient and inhibits the recombination of carriers at the interface between semiconductor and solution. The photocurrent density of $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ composite film is 4 times of pure phase material in the Na_2SO_4 solution. The performance of methylene blue photoelectric degradation under AM1.5 illumination is significantly improved compared with pure Bi_2O_3 .

Key words: heterojunction; $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$; photoelectrochemical; degradation

Foundation item: Project(51674298) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (2017JJ3384) supported by the Natural Science Foundation of Hunan Province, China; Project(2018M630910) supported by the 63rd Batch of China Postdoctoral Science Foundation

Received date: 2020-06-25; **Accepted date:** 2021-03-31

Corresponding author: JIANG Liang-xing; Tel: +86-731-88830649; E-mail: lxjiang@csu.edu.cn

(编辑 王 超)