

文章编号:1674-9669(2019)04-0078-07 DOI: 10.13264/j.cnki.ysjskx.2019.04.013

引文格式:李笑笑,杨凯,曾德彬,等.微波水热法制备棒状  $\text{BiPO}_4$  催化剂及其光催化性能研究[J].有色金属科学与工程,2019,10(4):78-84.

# 微波水热法制备棒状 $\text{BiPO}_4$ 催化剂 及其光催化性能研究

李笑笑<sup>1</sup>, 杨凯<sup>1,2</sup>, 曾德彬<sup>1</sup>, 张开莲<sup>1</sup>, 余长林<sup>1,2</sup>, 黄微雅<sup>1</sup>

(1. 江西理工大学冶金与化学工程学院,江西 赣州 341000;2. 福州大学能源与环境光催化国家重点实验室,福州 350002)

**摘要:**通过采用微波水热法和沉淀法制备了  $\text{BiPO}_4$  光催化剂,并且用 400 W 金卤灯模拟太阳光,探究了 2 种方法制备的  $\text{BiPO}_4$  光催化降解酸性橙 II 和亚甲基蓝的活性.主要是对微波水热法制备的  $\text{BiPO}_4$  进行研究.应用 X 射线粉末衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、紫外-可见漫反射吸收光谱(UV-vis DRS)、傅立叶变换红外光谱(FT-IR)对催化剂进行表征.紫外漫反射图谱可以看出,微波水热法制备的  $\text{BiPO}_4$  的带隙为 4.05 eV,比普通沉淀法制出的样品带隙窄.其光催化降解酸性橙 II 和亚甲基蓝的测试表明,微波水热法样品的降解速率常数分别是普通沉淀法的 7.8 倍和 1.5 倍,光催化活性有显著提高.

**关键词:**微波水热法;沉淀法; $\text{BiPO}_4$ ;光催化活性

**中图分类号:**TF111.3;O643.3 **文献标志码:**A

## Preparation of rod-like $\text{BiPO}_4$ by microwave hydrothermal method and study on its photocatalytic properties

LI Xiaoxiao<sup>1</sup>, YANG Kai<sup>1,2</sup>, ZENG Debin<sup>1</sup>, ZHANG Kailian<sup>1</sup>, YU Changlin<sup>1,2</sup>, HUANG Weiya<sup>1</sup>

(1.School of Metallurgical and Chemical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China;

2.State Key Laboratory of Photocatalysis on Energy and Environment, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

**Abstract:** In this study,  $\text{BiPO}_4$  was prepared by microwave hydrothermal and precipitation method, respectively. The photocatalytic activities of the two type of  $\text{BiPO}_4$  were evaluated by degradation of acid orange II and methylene blue with 400 W metal halide lamps simulating as sunlight. The study mainly focuses on the  $\text{BiPO}_4$  prepared by microwave hydrothermal method. The photocatalysts were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), UV-Vis diffuse reflectance spectra (UV-vis DRS) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The UV-vis DRS analysis indicated that the band gap of  $\text{BiPO}_4$  prepared by microwave hydrothermal method was 4.05 eV, narrower than that of the sample prepared by precipitation method. The results of photocatalytic degradation demonstrated that the degradation rate constants of the  $\text{BiPO}_4$  prepared by microwave hydrothermal method were 6.8 and 0.5 times higher than that of those prepared by precipitation method.

**Keywords:** microwave hydrothermal; precipitation;  $\text{BiPO}_4$ ; photocatalysis

收稿日期:2018-11-06

**基金项目:**国家自然科学基金资助项目(21567008,21607064,21707055);江西理工大学清江优秀人才支持计划;江西省 5511 科技创新人才计划(20165BCB18014);江西省主要学科学术带头人(S2017RCDTB0001);江西省自然科学基金(20161BAB203090, 20181BAB213010, 20181BAB203018);江西省教育厅青年基金(GJJ160671);福州大学国家重点实验室开放基金(SKLPEE-KF201712);江西理工大学研究生创新基金(ZS2018-S071).

**通信作者:**杨凯(1987-),男,副教授,主要从事能源与环境光催化方面的研究,Email: yangkai19871006@126.com.

半导体光催化技术对环境问题中的污染物有着较强的分解和矿化能力,它可以在光照条件下,把环境中一些有毒有害的污染物降解成无毒无害的小分子化合物( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  等),实现高效率,低成本的优点<sup>[1-7]</sup>,并且随着全球能源危机的逐渐加剧,开发用于光催化分解水制氢气的半导体材料也逐渐成为相关科研人员研究的重点<sup>[8-11]</sup>。 $\text{BiPO}_4$  作为一种重要的铋基半导体材料,在离子传感领域<sup>[12]</sup>,分离放射性元素<sup>[13]</sup>等方面都有广泛的应用。同时  $\text{BiPO}_4$  也可以作为降解染料污染的一种重要催化剂,它可以利用太阳光产生具有较高氧化性的羟基自由基或超氧自由基对污染物进行氧化清除的作用实现其价值。近年来,由于朱永法课题组发现单斜晶系  $\text{BiPO}_4$  在紫外光照射下表现出比  $\text{P25}(\text{TiO}_2)$  更高的有机污染物降解光催化活性, $\text{BiPO}_4$  引起了越来越多的关注<sup>[14]</sup>。Guo 等<sup>[15]</sup>首次合成了磷酸基接枝的双晶  $\text{BiPO}_4$ ,并且在降解污染物方面呈现出了较好的光催化活性。Zhu 等<sup>[16]</sup>通过缺陷(铋空位,氧空位)来调整  $\text{BiPO}_4$  纳米棒,研究了缺陷对  $\text{BiPO}_4$  光催化性能和光电性能的影响。

根据 Bi 的外层电子为  $6s^2 6p^3$ ,通过结构分析,铋可以与其他元素构成三价和五价的化合物。当铋原子失去 3 个电子后  $6s^2$  轨道可与  $\text{O}2p$  轨道部分重叠,然后形成价带的顶端,一方面减少禁带宽度,进而可以吸收可见光,另一个方面增加价带的宽度,促使空穴可以移动。Bi(III) 的绝大多数电子成为了半导体价带的重要组成部分<sup>[17-18]</sup>。磷酸铋既是一种新型的非金属含氧酸盐光催化剂,也是一种 n 型半导体材料。 $\text{BiPO}_4$  具有 3 种晶体结构类型:单斜相、单斜相独居石和六方相,其中独居石型的光催化活性最好<sup>[19]</sup>,光催化降解染料(甲基橙和亚甲基蓝)的降解率为独居石型磷酸铋>单斜磷酸铋>六方磷酸铋。因为独居石型的磷酸铋中的  $\text{PO}_4$ -四面体可扭曲的程度是最大的,进而产生的偶极矩也是最大的,那么也就对电子空穴的分离也是最有力的。而且磷酸铋中的磷酸根属于亲水基团,所以在促进光生载流子的分离方面有非常潜在的优点<sup>[20-21]</sup>。

制备磷酸铋有很多方法,朱永法课题组<sup>[14,22]</sup>采用的是水热合成法制备  $\text{BiPO}_4$ ,这种方法制备的  $\text{BiPO}_4$  晶粒完整,不易结团。Geng 等<sup>[23]</sup>利用的是超声合成法制备了六方相  $\text{BiPO}_4$  纳米棒。刘良<sup>[24]</sup>则是采用微波水热法制备。当然,不同方法制备出来的  $\text{BiPO}_4$  样品形貌可能不同,活性也不尽相同。如 Li 等<sup>[25]</sup>采用微波辐射法探讨了在不同溶剂中形成不同形态和相的  $\text{BiPO}_4$  纳米结构,实验结果表明,光催化活性与  $\text{BiPO}_4$  的晶相和带隙密切相关,其中窄带隙六方  $\text{BiPO}_4$  纳米

粒子的光催化性能最好。

对于影响  $\text{BiPO}_4$  光催化剂的催化活性因素有很多。因为  $\text{BiPO}_4$  是一种半导体材料,会受到各个方面的影响,例如载体的种类,含硅类材料纤维、硅片,光纤等<sup>[26-29]</sup>;金属类片状金属材料<sup>[30-31]</sup>。负载方法,掺杂法<sup>[32]</sup>,水解沉淀法<sup>[33]</sup>,分子吸附沉积法<sup>[34]</sup>都会有影响。

因此,通过进一步对磷酸铋的研究,借助实验室的表征手段可以更深入地了解它的光催化活性,更好地降解环境中的污染物。文中主要研究微波水热法制备的棒状  $\text{BiPO}_4$  催化剂,并对其光催化性能和机理进行了探讨。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

微波水热合成法制备  $\text{BiPO}_4$ : 按所需制备催化剂的量来计算所需药品的质量,称取所需的  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,然后同样称取相应的  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  混合后放置在微波反应釜中,加入 50 mL 的去离子水,搅拌 15 min,再用硝酸溶液调到  $\text{pH}=1$ ,反应 1 h,放入微波反应器中,在  $180^\circ\text{C}$  反应 30 min。温度降到室温后抽滤,洗涤。放入  $80^\circ\text{C}$  真空烘箱中干燥 12 h,得到  $\text{BiPO}_4$  粉末样品。

沉淀法制备  $\text{BiPO}_4$ : 根据需要制备的量来计算所需药品的质量,先称取计算后所需的  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,然后同样称取相应量的  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,混合后放置在 100 mL 烧杯中,加入 50 mL 的去离子水,放在磁力搅拌器上搅拌 15 min,再用硝酸溶液调  $\text{pH}=1$ ,搅拌 6 h,用去离子水多次冲洗抽滤,放入  $80^\circ\text{C}$  真空烘箱中干燥 12 h,得到白色粉末状的  $\text{BiPO}_4$ 。

### 1.2 催化剂的表征

采用 Supera 55 型扫描电子显微镜 (SEM) 对样品的形貌结构进行分析。采用 Bruker-D8-AdvanceX 射线粉末衍射仪对所制备  $\text{BiPO}_4$  样品进行测试 ( $\text{Cu K}\alpha$ ,  $\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$ ), 以此来分析样品的纯度和结晶度。采用 UV-2550 型紫外可见分光光度计上以固体  $\text{BaSO}_4$  做参照,测得所制  $\text{BiPO}_4$  样品的紫外可见光吸收光谱。采用 Nicolet-470 型红外光谱仪,用 KBr 压片法对样品进行傅立叶变换红外光谱 (FT-IR) 分析。采用日本日立仪器公司的 F-4500 型的光致发光光谱仪分析半导体材料中光生电子和空穴的复合程度。采用三电极电化学工作站 (CHI660D) 中的样品进行光电响应表征,其中,铂电极、饱和甘汞电极和样品电极片分别作为测试中的反电极、参考电极和工作电极,电解液选用 0.1 mol/L 的硫酸钠溶液。

### 1.3 光催化性能评价

配置质量浓度均为 10 mg/L 的亚甲基蓝、酸性橙 II 溶液作为待降解的模拟染料废水,以 400 W 金卤灯为实验光源,将 30 mg 催化剂,50 mL 浓度均为 10 mg/L 的亚甲基蓝(MB)、酸性橙 II (Acid Orange II)溶液加入光催化反应器中. 开灯前,将悬浮液在黑暗中搅拌 40 min,以达到吸附-脱附平衡,然后以金卤灯做光源,对悬浮液不断进行磁力搅拌,进行光催化降解反应. 每隔一段时间取样,高速离心分离催化剂,取 2~3 mL 上清液,用紫外-可见分光光度计(UV-6300)测定其紫外-可见吸收光谱和最大吸收波长处的吸光度,以此来分析上层清液染料的浓度.

## 2 结构与讨论

### 2.1 样品 XRD 分析

图 1 所示为不同方法制备  $\text{BiPO}_4$  样品的 XRD 图谱. 从图 1 中可以清晰的观察到,2 种方法制备的  $\text{BiPO}_4$  样品均在  $2\theta=18.622^\circ$ 、 $21.771^\circ$ 、 $27.148^\circ$ 、 $29.396^\circ$ 、 $31.227^\circ$  处有较强的衍射峰,与单斜晶系  $\text{BiPO}_4$  (JCPDS No.15-0767) 的晶面 (110)、(101)、(200)、(021)、(012) 分别对应,且 XRD 图谱中都没有其它杂峰出现. 其中,在  $2\theta=29.396^\circ$  都有非常尖锐的特征衍射峰,表明 2 种方法都合成出了纯度较好的单斜晶系  $\text{BiPO}_4$ ,并且具有较高的结晶度.

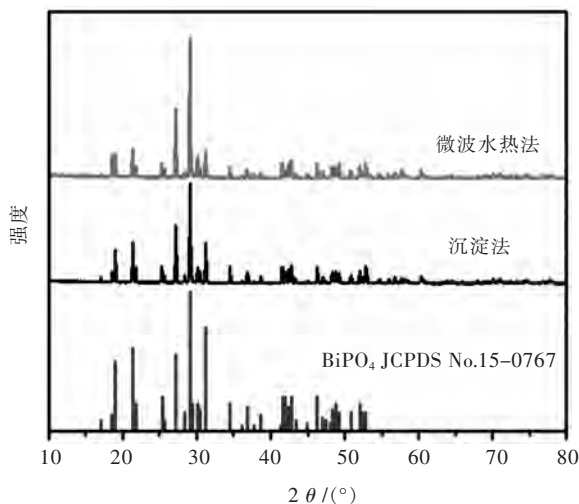


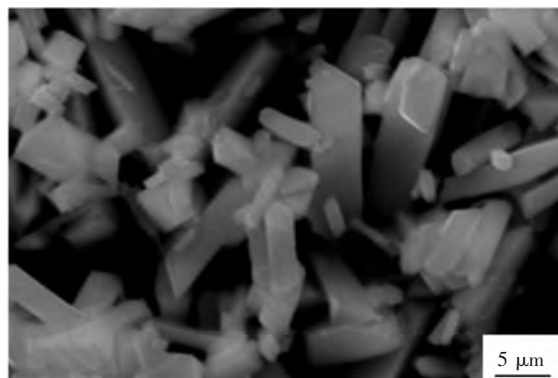
图 1 不同方法制备的  $\text{BiPO}_4$  样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of  $\text{BiPO}_4$  samples prepared by different methods

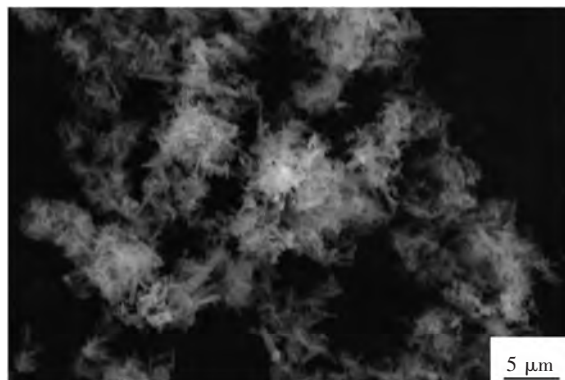
### 2.2 样品 SEM 分析

图 2 所示为不同方法制备的  $\text{BiPO}_4$  样品的 SEM 图. 根据扫描电镜所测的形貌来看,微波水热法得到

的  $\text{BiPO}_4$  样品总体都是实心棒状结构,长径比分布不均匀,在 1~3  $\mu\text{m}$  之间,颗粒尺寸较大. 而普通沉淀法制备得到的  $\text{BiPO}_4$  样品没有什么特殊形貌,并且催化剂有严重团聚现象,会减小催化反应的活性位点,降低催化活性.



(a) 微波水热法



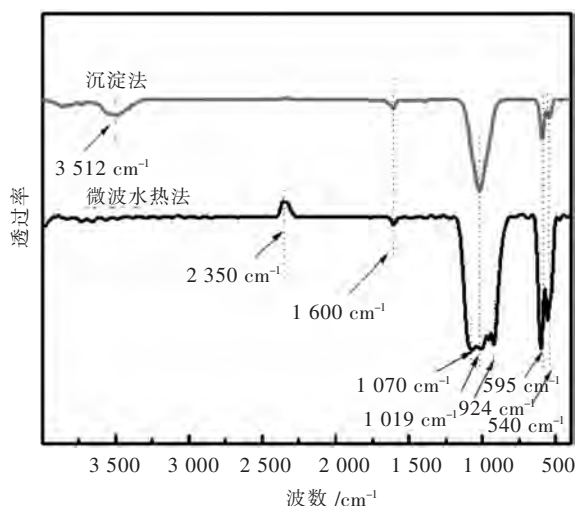
(b) 沉淀法

图 2 不同方法制备  $\text{BiPO}_4$  的 SEM 像

Fig. 2 SEM images of  $\text{BiPO}_4$  samples prepared by different methods

### 2.3 傅里叶变换红外(FT-IR)分析

图 3 所示为不同方法制备的  $\text{BiPO}_4$  样品在波数为 400~4 000  $\text{cm}^{-1}$  范围的红外光谱图. 从文献[35]得知,谱图中在波数为 1 070  $\text{cm}^{-1}$ 、1 019  $\text{cm}^{-1}$ ,和 924  $\text{cm}^{-1}$  处为  $-\text{PO}_4$  基团中 P-O 键不对称伸缩振动峰,在波数为 595  $\text{cm}^{-1}$  和 540  $\text{cm}^{-1}$  处为  $-\text{O}-\text{P}-\text{O}$  键不对称伸缩振动峰. 而波数为 1 600  $\text{cm}^{-1}$  处归属于样品吸附空气中  $\text{CO}_2$  的 C=O 伸缩振动峰<sup>[36]</sup>. 在 3 512  $\text{cm}^{-1}$  和 2 350  $\text{cm}^{-1}$  波数处为样品表面吸附水后水中的  $-\text{OH}$  伸缩振动峰. 并且,微波水热法制备的样品中  $\text{PO}_4$  基团在波数为 1 000  $\text{cm}^{-1}$  附近的红外振动峰会发生劈裂,弯曲变化会变得复杂,这可能是因为与室温沉淀法相比,水热温度和微波频率会对分子的振动峰有影响<sup>[37]</sup>.

图 3 不同方法制备的  $\text{BiPO}_4$  FT-IR 图谱Fig. 3 FT-IR spectra of  $\text{BiPO}_4$  samples prepared by different methods

## 2.4 紫外漫反射(DRS)分析

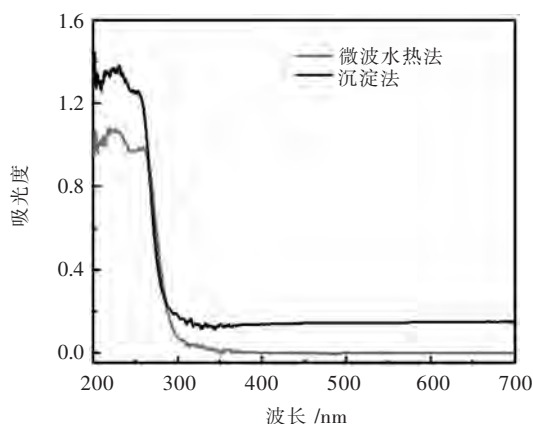
通过固体紫外-可见漫反射来测试样品的光响应范围,可以研究不同条件下制备的磷酸铋对光的吸收能力,如图 4 所示为不同方法下制备的  $\text{BiPO}_4$  样品的紫外可见漫反射谱图,吸收光谱结果表明, $\text{BiPO}_4$  的吸收边在 300 nm 左右,所以只对紫外光有响应。 $\text{BiPO}_4$  为间接带隙半导体<sup>[38]</sup>,以  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  对  $E$  作图,如图 4(b)所示,微波水热法和沉淀法所合成的  $\text{BiPO}_4$  样品的带隙能  $E_g$  分别约为 4.05 eV 和 4.14 eV。

## 2.5 荧光光谱(PL)分析

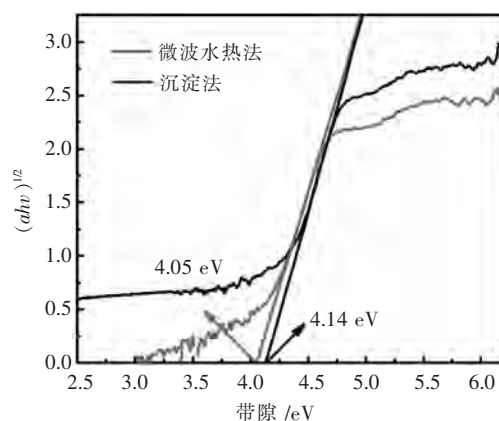
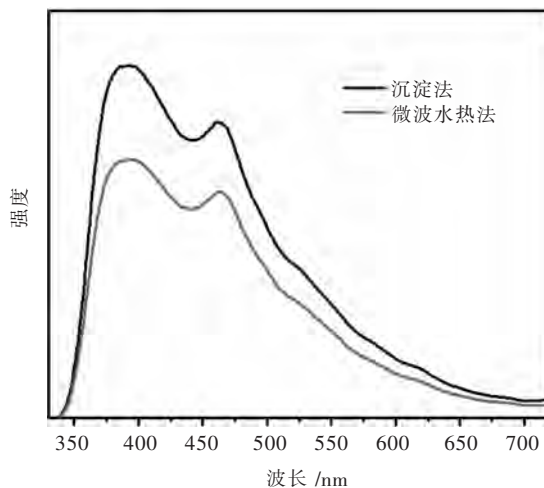
荧光光谱的强度主要是由光生电子和空穴的复合引起的,因此可以用它来表示光生载流子的分离和转移程度。样品的荧光强度越高,则表示光生载流子的复合几率越高,催化剂的光催化活性越差<sup>[39]</sup>。由图 5 样品的 PL 光谱图可以看出,与普通沉淀法制备的样品相比,微波水热法合成的催化剂荧光强度更低,表明电子和空穴的复合几率较小,光催化活性更强。

## 2.6 光电流测试

为了进一步证明沉淀法和微波水热法制备的  $\text{BiPO}_4$  样品在光照下光生电子-空穴对的分离速率,进行了在以氙灯为模拟太阳光的照射下的瞬态光电流响应测试。光电流密度的大小可以反映催化剂光生电子-空穴对分离程度的强弱。如图 6 所示,可以看出,光照下,相比于沉淀法制备的  $\text{BiPO}_4$  样品,微波水热法制备的  $\text{BiPO}_4$  的光电流密度更强,表明后者光生电子-空穴对效率更高,复合几率更小,催化剂的光催化活性更强,与上述的荧光光谱分析一致。



(a) 样品的紫外-可见漫反射吸收光谱

(b) 通过  $(\alpha h\nu)^{1/2}-h\nu$  得到的样品光学带隙图 4 不同方法制备的  $\text{BiPO}_4$  光吸收图谱Fig. 4 Light absorption patterns of  $\text{BiPO}_4$  prepared by different methods图 5 不同方法制备的  $\text{BiPO}_4$  荧光光谱Fig. 5 PL spectra of  $\text{BiPO}_4$  prepared by different methods

## 2.7 光催化剂的催化活性评价

以 400 W 金卤灯为实验光源,用配置好的酸性橙 II 溶液和亚甲基蓝溶液来模拟废水,探讨了不同条

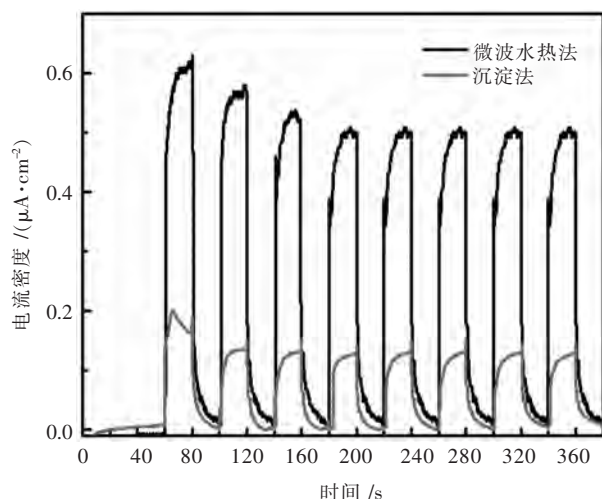
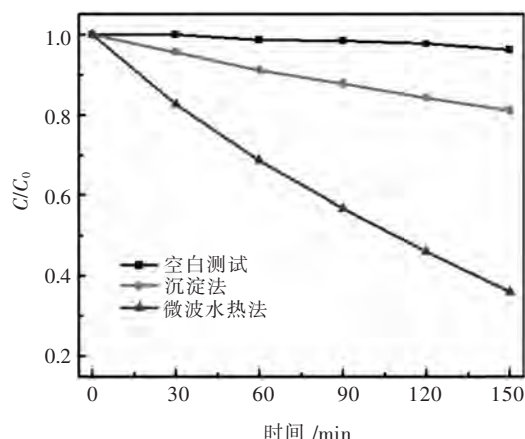
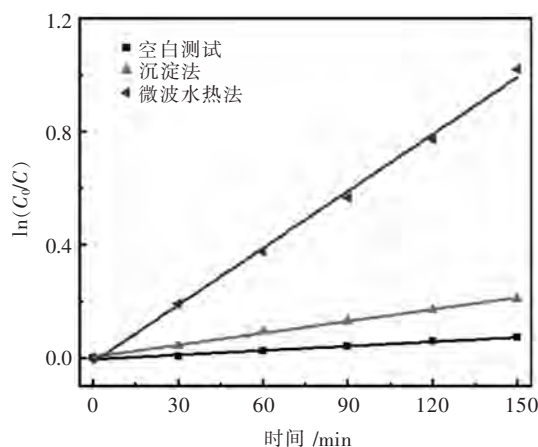


图6 不同方法制备的BiPO<sub>4</sub>在氙灯照射下的瞬态光电流密度

Fig. 6 The transient photocurrent responses of BiPO<sub>4</sub> prepared by different methods under xenon lamp irradiation



(a) 酸性橙 II 在不同时间段的浓度变化曲线



(b) 光催化降解酸性橙 II 线性拟合曲线

图7 不同方法制备的样品评价光催化降解酸性橙 II 的活性

Fig. 7 Photocatalytic activity of different samples for degradation of acid orange II

件制备的 BiPO<sub>4</sub> 样品的光催化降解能力. 图 7 所示为样品光催化降解酸性橙 II 的活性对比图, 由图 7(a) 可知, 光催化降解进行 150 min 后, 沉淀法所制备的 BiPO<sub>4</sub> 样品对于酸性橙 II 的降解率为 20%, 而微波水热法合成的样品降解率可以达到 65%, 光催化效果有了大幅度的提高. 根据 Langmuir-Hinshelwood (L-H) 动力学方程<sup>[40]</sup>:  $\ln(C_0/C) = kt$ , 对光催化降解的实验数据进行线性拟合, 得图 7(b), 污染物的初始浓度表示为  $C_0$ ,  $t$  时刻浓度为  $C$ ,  $k$  为反应速率常数, 得到相关系数  $R^2 > 99\%$ , 即  $\ln(C_0/C)$  与  $t$  呈线性相关, 表明降解酸性橙 II 的反应符合一级动力学. 并且微波水热法合成的 BiPO<sub>4</sub> 样品的反应速率常数 ( $0.00671 \text{ min}^{-1}$ ) 是沉淀法制备 BiPO<sub>4</sub> 样品 ( $0.0014 \text{ min}^{-1}$ ) 速率常数的 7 倍.

图 8 所示为样品光催化降解亚甲基蓝的活性对比图, 由图 8(a) 可知, 光催化降解进行 150 min 后, 沉淀法所制备的 BiPO<sub>4</sub> 样品对于亚甲基蓝的降解率为 60%, 而微波水热法合成的 BiPO<sub>4</sub> 样品的降解率可以达到 78%, 相比较普通沉淀法提高了 18%. 根据  $\ln(C_0/C) = kt$ , 同样对 BiPO<sub>4</sub> 降解 MB 的实验数据进行线性拟合得到如图 8(b), 得出线性相关系数  $R^2 > 99\%$ , 即  $\ln(C_0/C)$  与光照时间  $t$  呈线性相关, MB 的光催化降解反应同样符合一级动力学反应方程. 并且微波水热法合成的 BiPO<sub>4</sub> 样品的反应速率常数 ( $0.00958 \text{ min}^{-1}$ ) 是沉淀法制备 BiPO<sub>4</sub> 样品 ( $0.00636 \text{ min}^{-1}$ ) 速率常数的 1.5 倍.

## 2.8 光催化机理分析

为了进一步探究在光催化降解污染物反应中产生的主要活性氧物种, 在反应过程中加入了不同捕获剂进行捕获实验. 其中, 分别采用叔丁醇(TBA), 乙二胺四乙酸二钠盐(EDTA-2Na)和对苯醌(p-BZQ)来捕获  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{h}^+$  和  $\cdot\text{O}_2^-$  自由基. 如图 9(a) 所示, 加入空穴 ( $\text{h}^+$ ) 捕获剂后, 催化剂对亚甲基蓝的光催化降解率由 77% 降到了 58%, 而加入捕获剂对苯醌和叔丁醇之后, 则分别降到了 16% 和 25%, 催化活性大大地降低. 由此分析, 提出了太阳光照下的光催化反应机理图, 如图 9(b), 在 BiPO<sub>4</sub> 光催化降解亚甲基蓝的过程中,  $\cdot\text{O}_2^-$  和  $\cdot\text{OH}$  自由基是参与反应的主要活性物种.  $\cdot\text{O}_2^-$  主要来自于导带(CB)的光生电子与吸附在 BiPO<sub>4</sub> 催化剂表面的氧气分子发生反应, 而  $\cdot\text{OH}$  则由价带(VB)上的光生空穴与催化剂表面吸附的水反应得到.

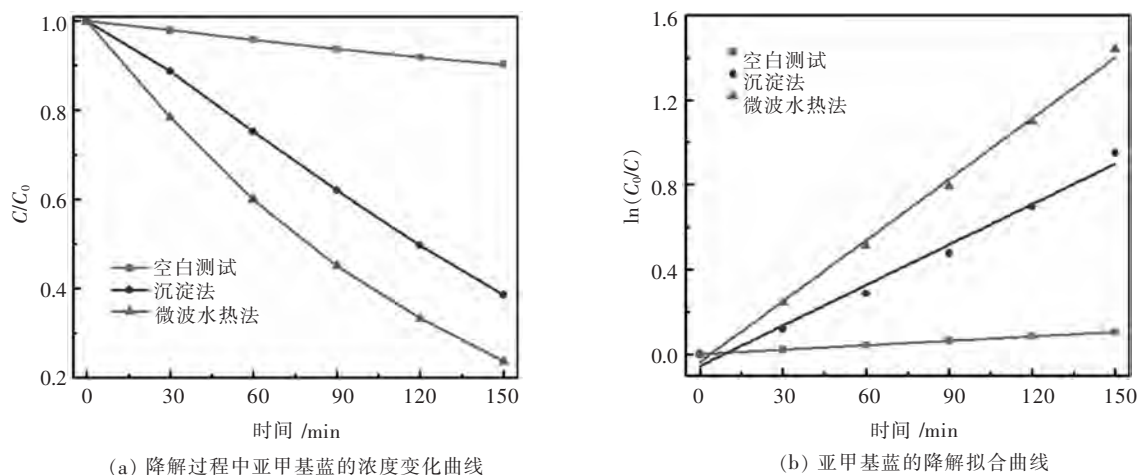


图 8 不同样品光催化降解亚甲基蓝的活性

Fig. 8 Photocatalytic degradation performances of methylene blue over different samples

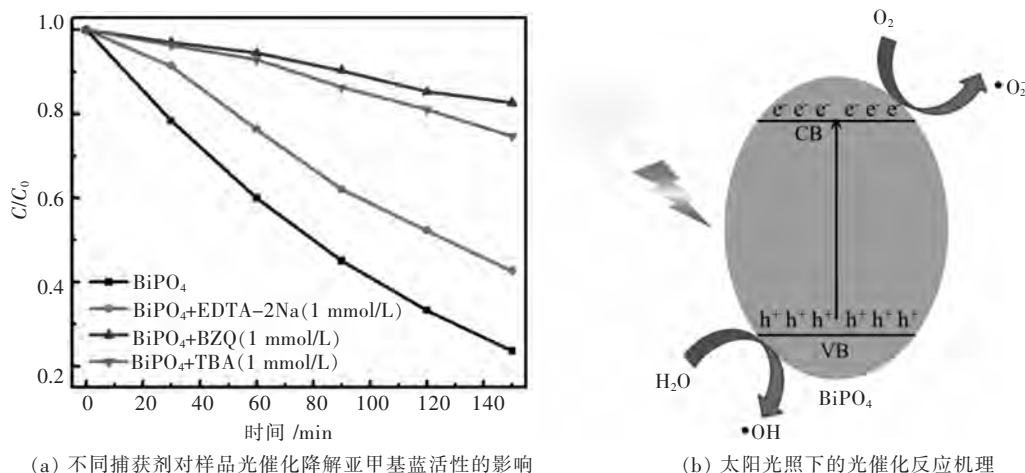


图 9 不同捕获剂对样品光催化降解亚甲基蓝活性的影响及太阳光照下的光催化反应机理

Fig. 9 The effects of different scavengers on the photocatalytic degradation performances of methylene blue(a); photocatalytic reaction mechanism of the photocatalyst under sunlight irradiation(b)

### 3 结 论

以硝酸铋作为铋源,磷酸二氢钠来提供  $\text{PO}_4^{2-}$ ,分别采用微波水热法和沉淀法合成了  $\text{BiPO}_4$  光催化材料,并采用 XRD 对样品的物相进行分析、采用 SEM 进行形貌结构的表征,采用 FT-IR 对样品的官能团结构进行分析,采用荧光光谱分析光生电子和空穴的复合程度,并以亚甲基蓝和酸性橙 II 为模型污染物,对其光催化活性进行了研究. 结果如下:

1)SEM 和 XRD 图表明,相比于沉淀法制备的样品,微波水热法合成  $\text{BiPO}_4$  样品总体是棒状结构,且结晶度很好;

2)UV-Vis 吸收光谱分析表明:微波水热法合成的样品比普通沉淀法得到的样品带隙要窄;

3)PL 光谱图和瞬态光电流密度图表明,相比于

普通沉淀法,微波水热法合成的样品荧光强度更弱,光电流密度更强,光生电子-空穴复合的几率更小,光催化活性更好;

4)分别比较微波水热法和沉淀法制备出的  $\text{BiPO}_4$  对酸性橙 II 和亚甲基蓝的降解活性,得出微波水热法制备的样品要比沉淀法制备的磷酸铋光催化降解效果更好,与 UV-Vis 吸收光谱和 PL 光谱表征相一致;

5)通过在光催化降解反应中加入不同的捕获剂来探讨反应机理,可以得出参与反应的主要活性物种是  $\cdot\text{O}_2^-$  和  $\cdot\text{OH}$  自由基,可以把污染物氧化分解成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ,并且催化剂对环境不会产生二次污染.

### 参考文献:

- [1] YU C L, JIMMY C Y, CHAN M. Sonochemical fabrication of fluorinated mesoporous titanium dioxide microspheres[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2009, 182(5):1061-1069.

- [2] YU C L, BAI Y, HE H B, et al. Synthesis, characterization and photocatalytic performance of rod-shaped  $\text{PbWO}_4$  composite microcrystals[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2015, 36(12): 2178–2185.
- [3] 李鑫,余长林,樊启哲,等.溶剂热制备球状  $\text{ZnS}$  纳米光催化剂及其光催化性能[J]. 有色金属科学与工程, 2012, 3(3): 21–26.
- [4] 刘仁月,吴榛,白羽,等.微米球光催化剂在环境净化及能源转化的研究进展[J]. 有色金属科学与工程, 2016, 7(6): 62–72.
- [5] 白羽,吴榛,刘仁月,等.花状  $\text{Pb/Bi}_2\text{WO}_6$  微米晶合成、表征及其高可见光催化性能[J]. 有色金属科学与工程, 2016, 7(2): 60–66.
- [6] 何洪波,薛霜霜,余长林.钨基半导体光催化剂研究进展[J]. 有色金属科学与工程, 2016, 6(5): 32–39.
- [7] KUANG P Y, RAN J R, LIU Z Q, et al. Enhanced photoelectrocatalytic activity of  $\text{BiOI}$  nanoplate–zinc oxide nanorod p–n heterojunction[J]. Chemistry–A European Journal, 2015, 21(43): 15360–15368.
- [8] KUANG P Y, SU Y Z, XIAO K, et al. Double-shelled  $\text{CdS}$ – and  $\text{CdSe}$ –cosensitized  $\text{ZnO}$  porous nanotube arrays for superior photoelectrocatalytic applications [J]. ACS applied materials & interfaces, 2015, 7(30): 16387–16394.
- [9] WEI R B, HUANG Z L, GU G H, et al. Dual-cocatalysts decorated rimous  $\text{CdS}$  spheres advancing highly-efficient visible-light photocatalytic hydrogen production[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 231: 101–107.
- [10] ZHENG N C, OUYANG T, CHEN Y, et al. Ultrathin  $\text{CdS}$  shell-sensitized hollow S-doped  $\text{CeO}_2$  spheres for efficient visible-light photocatalysis[J]. Catalysis Science & Technology, 2019, 9(6): 1357–1364.
- [11] KUANG P Y, ZHENG P X, LIU Z Q, et al. Embedding Au quantum dots in rimous cadmium sulfide nanospheres for enhanced photocatalytic hydrogen evolution[J]. Small, 2016, 12(48): 6735–6744.
- [12] IITAKA K, TANI Y, UMEZAWA Y. Orthophosphate ion-sensors based on a quartz-crystal microbalance coated with insoluble orthophosphate salts[J]. Analytica Chimica Acta, 1997, 338(1/2): 77–87.
- [13] CHARYULU M, VENUGOPAL CHETTY K, PHAL D, et al. Recovery of americium from nitric acid solutions containing calcium by different co-precipitation methods[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2002, 251(1): 153–154.
- [14] PAN C, ZHU Y. New type of  $\text{BiPO}_4$  oxy-acid salt photocatalyst with high photocatalytic activity on degradation of dye[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(14): 5570–5574.
- [15] GUO Y, WANG P, QIAN J, et al. Phosphate group grafted twinned  $\text{BiPO}_4$  with significantly enhanced photocatalytic activity: Synergistic effect of improved charge separation efficiency and redox ability[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 234: 90–99.
- [16] ZHU Y, LING Q, LIU Y, et al. Photocatalytic performance of  $\text{BiPO}_4$  nanorods adjusted via defects[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 187: 204–211.
- [17] GOODENOUGH J B, HAMNETT A, DARE-EDWARDS M P, et al. Inorganic materials for photoelectrolysis[J]. Surface Science, 1980, 101(1–3): 531–540.
- [18] BLASSE G, DIRKSEN G J, KORTE P H M D. Materials with cationic valence and conduction bands for photoelectrolysis of water[J]. Materials Research Bulletin, 1981, 16(8): 991–998.
- [19] 朱永法. $\text{BiPO}_4$  系高活性光催化材料研究[C]//中国化学学会,武汉,全国太阳能光化学与光催化学术会议, 2012.
- [20] ZHAO D, CHEN C, WANG Y, et al. Surface modification of  $\text{TiO}_2$  by phosphate: effect on photocatalytic activity and mechanism implication[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(15): 5993–6001.
- [21] PAN C, LI D, MA X, et al. Effects of distortion of  $\text{PO}_4$  tetrahedron on the photocatalytic performances of  $\text{BiPO}_4$  [J]. Catalysis Science & Technology, 2011, 1(8): 1399–1405.
- [22] PAN C, JING X U, CHEN Y I, et al. Influence of OH-related defects on the performances of  $\text{BiPO}_4$  photocatalyst for the degradation of rhodamine B[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, 115–116(5): 314–319.
- [23] GENG J, HOU W H, LV Y N, et al. One-dimensional  $\text{BiPO}_4$  nanorods and two-dimensional  $\text{BiOCl}$  lamellae: fast low-temperature sonochemical synthesis, characterization and growth mechanism[J]. Inorganic Chemistry, 2005, 44(23): 8503–8509.
- [24] 刘良.含铋微纳材料的合成及其物性研究[D]. 无锡: 江南大学, 2008.
- [25] LI G, DING Y, ZHANG Y, et al. Microwave synthesis of  $\text{BiPO}_4$  nanostructures and their morphology-dependent photocatalytic performances[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 363(2): 497–503.
- [26] SUN R D, NAKAJIMA A, WATANABE I, et al.  $\text{TiO}_2$ -coated optical fiber bundles used as a photocatalytic filter for decomposition of gaseous organic compounds [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry, 2000, 136(1): 111–116.
- [27] ROBERT D, PISCOPO A, HEINTZ O, et al. Photocatalytic detoxification with  $\text{TiO}_2$  supported on glass-fibre by using artificial and natural light [J]. Catalysis Today, 1999, 54(2/3): 291–296.
- [28] XU Y, ZHENG W, LIU W. Enhanced photocatalytic activity of supported  $\text{TiO}_2$ :dispersing effect of  $\text{SiO}_2$ [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry, 1999, 122(1): 57–60.
- [29] VAN G R, AGUADO J, LOPEZ-MUNOZ M J, et al. Synthesis of size-controlled silica-supported  $\text{TiO}_2$  photocatalysts[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2002, 148(1): 315–322.
- [30] MAZZARINO I, PICCININI P. Photocatalytic oxidation of organic acids in aqueous media by a supported catalyst [J]. Chemical Engineering Science, 1999, 54(15): 3107–3111.
- [31] 刘鸿,成少安,张鉴清,等.泡沫镍载二氧化钛光催化降解磺基水杨酸[J]. 中国环境科学, 1998(6): 548–551.
- [32] 颜秀茹,李晓红,霍明亮,等.纳米  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  的制备及其光催化性能[J]. 物理化学学报, 2001, 17(1): 23–27.
- [33] 沈杭燕,唐新硕.负载型  $\text{TiO}_2$  催化剂的制备及光催化丙酮蒸汽的降解性能研究[J]. 分子催化, 1999(6): 435–440.
- [34] TENNAKONE K, KOTTEGODA I R M. Photocatalytic mineralization of paraquat dissolved in water by  $\text{TiO}_2$  supported on polythene and polypropylene films [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1996, 93(1): 79–81. (下转第 105 页)

- [21] 秦娟,汪军,张水平. 基于 B/S 模式的矿山安全标准化文档管理系统研究[J]. 有色金属科学与工程,2011,2(4):81-85.
- [22] 费振玲,林大建,赵森. 冶金工贸企业安全生产标准化自评模型[J]. 有色金属科学与工程,2015,6(6):52-56.
- [23] 李玲君. 浅谈矿山安全教育培训的方法和途径[J]. 安全与健康(上半月版),2009(4):39-40.
- [24] 索朝燕. 矿山农民工安全教育培训与管理[J]. 安全与健康(上半月版),2006(12):28-29.
- [25] 林承恩,张雷. 浅析某金矿职工安全技术教育培训形式和方法[J]. 采矿技术,2011,11(5):41-43.
- [26] 郭建明. 矿山企业农民工“不安全行为”成因分析[J]. 现代企业教育,2010(4):120-121.
- [27] 陈柒叁. 矿山企业的安全教育培训[J]. 现代企业文化,2011(2):63-64.
- [28] 陈国华. 安全色——无声的安全语言[J]. 中国个体防护装备,2008(2):43-45.

(上接第 84 页)

- [35] LIU D, CAI W B, ZHU, Y F, et al. Constructing a novel  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5/\text{BiPO}_4$  heterostructure with extended light response range and enhanced photocatalytic performance[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 236: 205-211.
- [36] SARANYA M, RAMACHANDRAN R, SAMUEL E J J, et al. Enhanced visible light photocatalytic reduction of organic pollutant and electrochemical properties of CuS catalyst[J]. Powder Technology, 2015, 279: 209-220.
- [37] 王丽,莎仁,苑光伟,等.  $\text{Tb}^{3+}$ 掺杂  $\text{BiPO}_4$  基绿色荧光粉的共沉淀法合成及发光性质[J]. 稀土, 2014, 35(1): 71-75.
- [38] 陶亚茹. 铋系半导体光催化剂的制备及其对有机污染物的降解研究[D]. 上海: 东华大学, 2015.
- [39] ZHANG Y, SHEN B, HUANG H, et al.  $\text{BiPO}_4/\text{reduced graphene oxide}$  composites photocatalyst with high photocatalytic activity[J]. Applied Surface Science, 2014, 319: 272-277.
- [40] 王丹军,何小梅,朱燕,等.  $\text{Sm}^{3+}$ 掺杂棒状  $\text{BiPO}_4$  微晶的制备及其光催化活性增强机理[J]. 人工晶体学报, 2015, 44(11): 3172-3178.