专题报道

DOI:10.11973/lhjy-hx202209020

# 铋系光电材料及其在化学传感器中的应用

龚燕燕,刘瑞麟,李建平,魏小平\*

(桂林理工大学 化学与生物工程学院,广西电磁化学功能物质重点实验室, 广西高校食品安全与检测重点实验室,桂林 541004)

摘 要: 铋系光电材料具有独特的电子结构、晶体结构以及良好的可见光响应,近年来在化学传感器中的研究受到极大关注。综述了铋的氧化物、铋的硫化物、含铋二元金属氧化物、铋的卤氧化物、铋的多元复合物等铋系光电材料的制备和掺杂改性的方法、光电特征及其影响因素;对基于铋系复合材料构建的化学传感器在环境污染监测、食品安全检测、生物分析等方面的应用进行了总结;对铋系光电材料化学传感器的研究前景进行了展望(引用文献 74 篇)。

关键词:光电材料;铋系;化学传感器;应用;综述

**中图分类号:**O65 文献标志码:A 文章编号:1001-4020(2022)09-1099-10

铋系光电材料是一种窄带隙材料,相较于传统 光催化剂 ZnO(禁带宽度为 3.37 eV)<sup>[1]</sup>和 TiO<sub>2</sub>(禁 带宽度为 3.20 eV)<sup>[2]</sup>而言,能够吸收波长更长的可 见光,具有间接跃迁的能带和开放式的晶体结构,独 特的电子结构(Bi<sup>3+</sup>呈 6s<sup>2</sup> 价层电子结构, ns 轨道可 与 O 的 2p 轨道发生部分重叠形成价带顶端,从而 降低禁带宽度,实现对更多可见光的吸收[3])使该材 料拥有了优良的可见光响应效果。近年来研究发 现,铋系光电材料在降解有机物、净化气体、杀菌[4] 及光催化制氢[5-6]等方面具有重要的价值。研究表 明,通过离子掺杂或与某些半导体复合,可在一定程 度上提高铋系光电材料对可见光的吸收利用能力, 减缓光生电子-空穴对的复合。本工作主要介绍了 铋系光电材料的研究近况及基于铋系复合材料所构 建的化学传感器在环境污染监测、食品安全检测、生 物分析等方面的应用。

#### 1 铋系光电材料的研究近况

#### 1.1 氧化铋系光电材料

氧化铋(Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)作为一种重要的功能材料,在化 工、玻璃、电子行业以及其他行业(如防火纸的制造、 核反应堆燃料等)有着广泛的应用。Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的禁带 宽度在 2.00~3.96 eV 内,其具有介电性优良、氧流 动性强、能量间隙大、折射率高的特点,并且具有显 著的光电导性和光致发光性。王焕丽<sup>[7]</sup>以水热法制 备 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 亚微米棒状结构光电材料,通过紫外-可见 (UV-Vis)漫反射吸收光谱研究不同温度下制得的 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的可见光吸收情况,研究发现水温的升高使 得 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的能隙减小,光吸收性能增强,在 300~ 700 nm 波长范围内,Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微粒在不同温度下均具 有较强的吸收。另外,Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 光量子效率较低,其电 子-空穴对复合率较高;多种不同晶型使 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 存在 状态不稳定,容易发生晶型之间的转化,从而使 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的光电性能下降。

氧化石墨烯(GO)材料是一种薄且坚硬、导电导 热性优良的材料,在电学、光学、化学上具有显著优 越性。研究发现,将 GO 与 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合,可有效弥补 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 光生电子-空穴对复合率高的缺点<sup>[8]</sup>。利用 还原型氧化石墨烯(RGO)优良的电子传递性可有 效减缓 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 光生电子-空穴对的复合<sup>[9]</sup>,采用紫外 还原法制备的 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/RGO 复合光电材料经比表面 积测试(BET)和扫描电子显微镜(SEM)表征发现, 由于 GO 本身比表面积大,Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/RGO 复合材料的 比表面积也增大,同时复合材料活性位点增多,提高 了光吸收效率。当 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面受到光子(能量约 2.3~2.7 keV)照射时,Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的价带电子被激发跃 迁到导带上,价带上产生空穴,从而形成电子-空穴 对,电子快速转移至 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面,减缓了光生电子-空穴对的复合,有效改善了 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的光电性能。

石墨烯掺杂 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可有效减缓 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 光生电

收稿日期: 2021-06-30

**基金项目:** 广西自然科学基金项目(2021GXNSFAA196011) 作者简介: 龚燕燕,本科,研究方向为化学传感器 \* 通信联系人。xpwei@glut.edu.cn

子-空穴对的复合,而在 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中掺杂金属也可增强 其对可见光的吸收能力。熊智慧等<sup>[10]</sup>对 Fe 掺杂  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的电子结构和光学性质进行研究发现,本征 态  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的禁带宽度约为 2.69 eV,Fe 掺杂过后 的  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的禁带宽度约为 2.34 eV,禁带宽度减小 的原因是 Fe 掺杂  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 后,Fe 的 3d 轨道小于 Bi 的 6p 轨道能量,使得导带下移。Fe 的掺杂使  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在可见光波段的介电响应明显增强,Fe 掺杂  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 后比  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 光吸收明显发生了红移现象 (图 1),光吸收范围扩宽,且拥有更大的光吸收系 数。由此可见,Fe 掺杂  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在一定程度上提高 了  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对可见光的吸收能力。





#### 1.2 硫化铋系光电材料

硫化铋(Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)在可见光照射下容易被激发产 生电子-空穴对,其禁带宽度约为 1.3 eV,但 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 作为窄带隙的半导体材料,光生电子-空穴对容易复 合<sup>[11]</sup>。针对这一缺陷,鲁韵等<sup>[12]</sup>发现,金属 Ag 具 有良好的吸光性能、优良的电子储存能力和等离子 体共振效应。利用金属 Ag 掺杂 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>,在一定程度 上可以改善 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 材料的光电性能。采用水热法制 备出 Ag/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 光电复合材料,对 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 材料和 Ag/ Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 光电复合材料进行了 UV-Vis 漫反射吸收光 谱测试,结果显示 Ag/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 光电复合材料的吸光能 力显著增强,与猜想一致。MoS。的结构为一种特 殊的三明治层状结构,与石墨烯相似,也具有优良的 电子传递能力。宋继梅等[13]和王永剑等[14]先后分 别采用水热法成功制备出 MoS<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 复合材料, 通过试验证实 MoS₂ 在改善 Bi₂S₃ 光生电子-空穴对 复合率、提高 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 光电性能方面确实具有显著效 果。石墨化氮化碳(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)是一种新型非金属光 催化材料,可吸收太阳光谱中波长小于475 nm 的蓝 紫光,并且在可见光下就可以产生光催化作用。研 究发现,将 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 引入到 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 中也可有效减缓光 生电子-空穴对的复合<sup>[15-17]</sup>。

#### 1.3 含铋二元金属氧化物光电材料

钒酸铋(BiVO<sub>4</sub>)是一种可直接被可见光激发的 半导体材料,但光生电子-空穴对的高复合率使其光 量子产率较低<sup>[18]</sup>。为弥补 BiVO4 的这一缺陷,研 究者们通过改性来提高 BiVO4 的光量子产率和光 电性能。卢明阳<sup>[19]</sup>对单一BiVO<sub>4</sub>和Zn掺杂的 BiVO<sub>4</sub>光催化材料的结构和性质进行表征分析,比 较了二者之间的电化学性能差异,结果表明,Zn的 掺杂使得 BiVO( 由单一晶型转变为混合晶型, 同种 物质的不同晶型之间形成了异质结,提高了光生载 流子的分离效率,从而使得光电催化性能增强。此 外,分别采用不同的金属掺杂 BiVO4,同样可达到 增强其光催化性能的目的[20-22]。构建异质结也可 促进光电材料的光生电子-空穴对的分离,如张伟 等<sup>[23]</sup>将窄带隙 p 型半导体 CuO 与 n 型半导体 BiVO<sub>4</sub>复合形成 p-n 异质结光电材料,CuO/BiVO<sub>4</sub> 薄膜的纳米多孔网状结构增大了接触面积,同时能 够更加充分地利用照射到薄膜表面的光能,其 p-n 异质结构可有效降低薄膜的界面转移电阻;QIN 等<sup>[24]</sup>也通过合成 Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/BiVO<sub>4</sub> 异质结光电材料 改善了 BiVO4 光电性能,如图 2 所示,较 BiVO4 而 言, Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/BiVO<sub>4</sub>在470~800 nm 内的光吸收 强度明显增强 [图 2(a)];同时  $Ag_2WO_4/BiVO_4$  的 表面光电压(SPS)信号强度显著增强 [图 2(b)],约 为BiVO₄的SPS信号强度的4倍。

BiPO<sub>4</sub> 与 BiVO<sub>4</sub> 性质类似, 其禁带宽度为 3.85 eV,只能吸收特定范围内的紫外光且光生电 子-空穴对易复合。和泽田等<sup>[25]</sup>通过复合 BiPO<sub>4</sub> 与 石墨烯来改善其光电性能; 吕华<sup>[26]</sup>则以 MoS<sub>2</sub> 和石 墨烯纳米片作为 BiPO<sub>4</sub> 基光催化剂中的助催化剂, 采用水热法合成了 BiPO<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub>/石墨烯三元异质 结构复合光电材料。结果发现,在 UV-Vis 漫反射 吸收光谱中, BiPO<sub>4</sub> / MoS<sub>2</sub>/石墨烯复合材料的吸收 边为 340 nm(BiPO<sub>4</sub> 的吸收边为 314 nm),发生红 移,光吸收强度在 300~600 nm 内也显著增强; 同 时,光致发光光谱显示,在 470 nm 附近,当将石墨 烯/MoS<sub>2</sub> 杂化物引入 BiPO<sub>4</sub> 后, BiPO<sub>4</sub> 中的光生电 子通过石墨烯/MoS<sub>2</sub> 杂化物进行转移,降低了光生 电子-空穴对的复合率,从而使得到的三元复合物的 发射峰强度明显降低; 此外, 在对 BiPO<sub>4</sub>、石墨烯/

• 1100 •

BiPO<sub>4</sub>、MoS<sub>2</sub>/BiPO<sub>4</sub>、BiPO<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub>/石墨烯进行光 电流测试比较后发现,BiPO<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub>/石墨烯显示出 最高光电流密度,该结果与光致发光试验结果一致, 证实 BiPO<sub>4</sub> 与 MoS<sub>2</sub>/石墨烯复合在一定程度上可 有效改善光生载流子的分离效果。



and SPS signal intensity of the sample

Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>和Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>是一种Aurivillius型物 质,具有独特的层状结构和良好的光电性能。但是, 其较高的光生电子-空穴对复合率,使之作为光电材 料在应用方面受到限制。为此,相关研究将金属氧 化物 TiO<sub>2</sub> 与 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 复合得到 TiO<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 异 质结构复合材料,试验结果均表明,TiO2的引入可 扩宽 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 可见光响应范围,光吸收强度也明显 增强<sup>[27-29]</sup>。张田等<sup>[30]</sup>以水热法将非金属离子 Br-掺杂进  $Bi_2WO_6$  中,引入的  $Br^-$  使  $Bi_2WO_6$  产生晶 格缺陷,导带与价带之间形成了新的掺杂能级,增大 了 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 的比表面积,减缓了光生电子-空穴对的 复合。UV-Vis 漫反射吸收光谱显示 Br<sup>-</sup>掺杂  $Bi_2WO_6$ 后在 $\lambda > 420$  nm 可见光区域内其吸收峰发 生明显红移现象,掺杂后的 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 样品较未掺杂 的样品而言,其荧光发光强度明显降低,并且掺杂后 的 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 带隙由 2.68 eV 降低至 2.60 eV,带隙的 降低更利于光电性能的提高。除此之外,研究发现 不同金属离子<sup>[31-32]</sup>掺杂 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 同样可有效减缓其 光生电子-空穴对的复合。对于 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 光电材 料,引入金属氧化物半导体材料可成功提高光电材 料的光生电子的转移效率<sup>[33-34]</sup>,从而改善其光电 性能。

张小婧等[8]提到将石墨烯与光电材料复合可有 效增大其比表面积,从而提高光电材料的光生载流 子的迁移率、吸光性。研究证实,以石墨烯修饰  $Bi_2WO_6$ , 对所制得的  $Bi_2WO_6/$ 石墨烯复合材料进 行表征分析,结果显示 Bi2WO6/石墨烯复合材料具 有良好的结晶度,石墨烯的加入使得 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 比表 面积增大,活性位点增多,并且在可见光400~ 800 nm内,复合过后的Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>材料的光吸收性能 可得到显著提高[35-37]。陈代梅等[38]采用水热法合 成了 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/石墨烯复合材料,在  $\lambda > 420$  nm 的 可见光照下,Bi,MoO。/石墨烯的光电流明显强于  $Bi_{2}MoO_{6}$ 的光电流,约是  $Bi_{2}MoO_{6}$ 光电流的 1.5倍,光电流的增强主要是因为石墨烯优良的电 子转移能力使 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 在光照激发下产生的电子 能够在短时间内快速转移,促进了光生载流子的 分离。

#### 1.4 铋的卤氧化物光电材料

卤氧化铋(BiOX,X=Cl、Br、I)拥有良好的光 学、电学性能和独特的层状结构,展现出较强的光催 化活性。研究发现,卤氧化铋的禁带宽度随着卤素 原子 Cl、Br、I的原子序数的增加而减小,对光的响 应从紫外光区逐渐移向可见光区。BiOCl 禁带宽度 (3.22 eV)最宽,对太阳光的利用率较低;BiOBr (2.64 eV)和BiOI(1.77 eV)禁带宽度较窄,在可见 光下具有良好的光催化性能,但较高的光生电子-空 穴对复合率使得光催化活性不高。为此,研究者对 此类型光电材料进行了大量改性研究。

目前,大量研究集中于通过构建异质结来促进 光生电子-空穴对的分离。WANG等<sup>[39]</sup>采用离子 蚀刻法合成了具有优良光催化活性的 p-n 异质结 m-Bi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BiOCl 纳米复合材料,其 UV-Vis 吸收光 谱显示,随着 m-Bi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 含量的增加,m-Bi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BiOCl 吸收峰明显红移,波长由 380 nm 移至 640 nm,导致 对可见光的吸收能力明显增强。利用可见光作为激 发源,对 BiOCl、m-Bi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、m-Bi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BiOCl 的瞬态 光电流响应分别进行测试,三者的光电流均呈现周 期性快速响应。BiOCl 在可见光下产生光诱导载流

• 1101 •

子的能力很弱,其电信号很弱;m-Bi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>由于光生电 子-空穴对复合率较高,光电流密度也不够大;而 p-n 异质结 m-Bi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BiOCl的形成,使得电荷重新分 布,电子从 m-Bi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 转移到 BiOCl,空穴则从 BiOCl 转移至 m-Bi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,光生电子-空穴对的分离能力提 高,因此其光电流密度最大。与此类似,伍书祺 等<sup>[40]</sup>构建了 p-n 异质结构 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/BiOCl,复合材料 的吸光性能在可见光区域也得到了显著提升。

王乐等<sup>[41]</sup>向 BiOBr 中引入窄带隙半导体材料 CdS,在样品的 UV-Vis 漫反射吸收光谱图上可明 显发现 CdS/BiOBr 复合材料在可见光波长范围内 (400~700 nm)对光的吸收强度明显增强,对可见 光的吸收利用率明显提高。通过进一步计算半导体 带隙,BiOBr和CdS的价带电势EvB分别为3.08 eV 和 1.585 eV, 导带电势 E CB 分别为 0.28 eV 和 -0.485 eV,二者的能级位置符合交错带结构,此结 构可提高光生电子-空穴对的分离效率;并且 BiOBr/CdS与 BiOBr 材料的光致发光光谱(图 3)显 示,BiOBr/CdS复合材料光致发光强度比单一材料 明显减弱,而且 0.3BiOBr/CdS 复合材料(BiOBr 与 CdS的质量比为 0.3:1)比 0.1BiOBr/CdS 复合材 料(BiOBr与CdS的质量比为0.1:1)发光强度弱, 由此可见,复合 CdS 后的 BiOBr 材料的表面光生载 流子的转移能力有明显提高。



Fig. 3 Photoluminescence spectra of samples

程良良等<sup>[42]</sup>利用水热法制备出 Bi<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Cl/BiOI 复合光催化剂,由 UV-Vis 吸收光谱发现,随着 Bi<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Cl含量的增加,Bi<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Cl/BiOI 复合材料在 400~500 nm 内的光吸收强度明显增强,吸收范围 出现轻微红移;同时,在光致发光光谱中,Bi<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Cl/ BiOI 复合材料的发射峰强度相较于 BiOI 明显降 低。顾建冬等<sup>[43]</sup>通过微波水热法成功制备了 GO/ BiOI 复合光电材料。GO 拥有较高的比表面积和 · 1102 · 表面自由能,二者复合,BiOI的比表面积增大,活性 位点增多。为验证 GO 能够改善 BiOI 的电荷分离 效果,对 BiOI和 GO/BiOI 进行了光电流和阻抗测 试,光电流测试结果显示,GO/BiOI 复合材料光电 流峰值明显高于 BiOI;交流阻抗图显示 GO/BiOI 复合材料的弧线半径小于 BiOI 的弧线半径,表明 GO/BiOI 复合材料的电阻较小。光电流和阻抗测 试结果都表明 GO 的引入显著提高了 BiOI 光生电 子-空穴对的分离效率。

#### 1.5 铋的多元复合物光电材料

铋的多元复合物光电材料包括 Bi<sub>4</sub>NbO<sub>8</sub>Cl、 Bi<sub>6</sub>Fe<sub>1.9</sub>Co<sub>0.1</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>18</sub>等。Bi<sub>4</sub>NbO<sub>8</sub>Cl 是一种窄带隙 (2.4 eV)铋系光电材料,具有良好的光吸收性能,与 大多数铋系光电材料一样存在光生电子-空穴对易 于复合的缺陷。那益嘉[44]利用熔盐法制备出 Bi<sub>4</sub>NbO<sub>8</sub>Cl 纯相样品, 通过溶剂法将其与同样具有 一定光吸收性能且化学性质稳定的 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化材 料复合形成 Z 型异质结,在可见光照射下, Bi<sub>4</sub>NbO<sub>8</sub>Cl导带上电子成功转移至C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>价带空穴 上;QU 等<sup>[45]</sup>则通过掺杂具有表面等离子体共振效 应的 Ag 纳米颗粒,从而有效改善 Bi NbO Cl 光电 性能:贵金属纳米颗粒的表面等离子共振效应可有 效改善光电材料的光吸收性能,葛文等[46]利用 这一性质,将 Au 纳米粒子(AuNPs)负载到 Bi<sub>6</sub>Fe<sub>1.9</sub>Co<sub>0.1</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>18</sub>纳米片上,大大增强其光催化 活性。

### 2 铋系复合光电材料在光电化学传感器中 的应用

光电化学传感器是在光照射条件下,通过测量 被分析物在光电材料修饰电极上产生的电荷转移来 进行检测的器件,其工作过程包含光电转换和电化 学信号测量两个过程。可见,光电材料的响应特征 决定了光电化学传感器的分析性能。由于光电化学 传感器的激励信号为光,而检测信号为电流、电压等 电信号,检测信号可完全与激励信号相分离,因此光 电化学传感器具有极高的灵敏度,可有效地用于环 境污染、食品安全、生物分子等方面的检测。

#### 2.1 环境污染监测

随着人民生活水平的提高,人们对生态环境的 需求也不断提高,实现对环境中重金属离子、农药等 污染物的高效灵敏检测对环境保护具有重要意义。

Hg<sup>2+</sup>是一种容易积聚在人体从而产生一系列 人体疾病的有毒重金属离子,因此 Hg<sup>2+</sup>的检测具

有重要意义。ZHANG 等<sup>[47]</sup> 以窄带隙(约 1.7 eV) 半导体材料 CuS 修饰 Bi<sub>2</sub> MoO<sub>6</sub> 生成异质结,作为 光电阳极,建立脉冲光电化学传感器用于选择性检 测 Hg<sup>2+</sup>。将还原型谷胱甘肽(GSH)准确添加到电 解质溶液中,在可见光照射下,光生空穴移至 CuS 的价带上,GSH 从 CuS 表面捕获空穴,不断发生氧 化反应,从而导致连续消耗空穴、电子不断注入电 路。当含有 Hg<sup>2+</sup>时,GSH 与 Hg<sup>2+</sup>形成螯合物,使 发生氧化反应的 GSH 的量减少,光电流急剧下降, 以此实现对 Hg<sup>2+</sup>的定量检测。该光电化学传感器 具有灵敏度高和及时响应的特点,检测范围为 5×  $10^{-10} \sim 2.3 \times 10^{-7}$  mol·L<sup>-1</sup>,检出限可达 2.3×

铅是一种有毒重金属,少量的 Pb<sup>2+</sup> 就可能导致 人类大脑和神经中枢受到严重损伤。陈赛博<sup>[48]</sup> 以 G 四连体脱氧核酶为适配体,基于 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/ RGO<sub>2.94%</sub>(Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 与 RGO 的质量比为1: 0.029 4)复合光电材料优良的光电化学(PEC)性能 构建了光电化学适配体传感器以用于检测 Pb<sup>2+</sup>,该 方法的检测范围为 $1 \times 10^{-8} \sim 5 \times 10^{-5}$  mol·L<sup>-1</sup>,检 出限可达 $3 \times 10^{-9}$  mol·L<sup>-1</sup>。ZHU 等<sup>[49]</sup> 以氯化钠 为模板,柠檬酸为碳源,在碳纳米片的三维多孔网络 上合成高分散纳米粒子 Bi/BiOCl,以 Bi/BiOCl 修 饰玻碳电极,采用方波阳极溶出法检测 Pb<sup>2+</sup>和 Cd<sup>2+</sup>,检出限分别为 0.2,0.4 µg·L<sup>-1</sup>;杨永峰<sup>[50]</sup>和 田云青<sup>[51]</sup>分别制备了一系列铋膜/聚合物修饰电 极,通过方波溶出伏安法实现了对 Pb<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>等金 属离子的检测。

非整比例的氯-溴化氧铋(BiOCl<sub>x</sub>Br<sub>1-x</sub>)具有比 表面积大、可见光区吸收范围宽及能带结构可调控 的优点。闫鑫蕊等<sup>[52]</sup>将 BiOCl<sub>0.5</sub>Br<sub>0.5</sub>与具有丰富氮 位配位的光电化学传感材料 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 形成异质结, 并且以 AuNPs 为光敏剂,构建 AuNPs/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ BiOCl<sub>0.5</sub>Br<sub>0.5</sub>光电传感器,用来对植物激素 2-氯乙基 磷酸进行方便快速检测。该光电传感器充分利用 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 独特的二维结构和高比表面积,以此扩宽 BiOCl<sub>0.5</sub>Br<sub>0.5</sub>可见光吸收范围,并提高其光电量子产 率,而 AuNPs 则大大增大了检测的光电流强度,从 而提高了检测灵敏度。本课题组通过构建 AgBiS<sub>2</sub>/ Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 分子印迹光电化学传感器来测定杀虫剂残杀 威的含量<sup>[53]</sup>。以残杀威为模板分子,通过电聚合, 在修饰 AgBiS<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 复合材料的钛片上电沉积形 成分子印迹聚合物膜,经过洗脱后,模板分子被洗脱 下来,在电极表面留下分子印迹空穴,支持电解质溶 液中的电子供体通过分子印迹空穴进出电极表面, 从而使得光电流增大:然后进行重吸附,模板分子再 次与分子印迹空穴重合,阻止了电子供体进出电极 表面,使得光电流减小,从而实现对残杀威的特异性 检测。该化学传感器可高效、灵敏地特异性检测杀 虫剂残杀威,检出限达 2.3×10<sup>-13</sup> mol • L<sup>-1</sup>。YAN 等<sup>[54]</sup>以Au/BiOCl复合材料修饰电极,以AuNPs 作为电子阱,通过形成局部肖特基结构促进 BiOCl 光致电子空穴对的分离,肖特基结构的形成可加速 BiOCl 导带的光生电子转移以降低光生电子-空穴 对的复合率,使得 Au/BiOCl 表现出优异的光电化 学性能。当在磷酸盐缓冲溶液中加入 4-氯酚时, BiOCl上的空穴吸收氧化 4-氯酚,使得光电流增强, 增加的光电流作为光电化学检测 4-氯酚的信号,该 方法也可广泛应用于其他有机污染物的监测。陈赛 博<sup>[48]</sup>还发现五氯苯酚(PCP)对 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/氮杂石墨 烯量子点(Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/N-GQDs)光电化学响应具有抑 制作用,由此构建了一种简单、灵敏的电化学传感器 并用于测定 PCP,通过对 PCP 浓度与 PEC 响应信 号的数据分析发现在  $2 \times 10^{-13} \sim 1 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 内,PCP浓度的对数与相应的 PEC 响应值之间存在 良好的线性关系。LI 等<sup>[55]</sup>构建出一种基于生物催 化诱导形成 BiOBr/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 半导体异质结构的高灵敏 度光电化学传感器,用于测定有机磷杀虫剂马拉硫 磷,检出限为 0.12 pg • mL<sup>-1</sup>。殷媛媛<sup>[56]</sup>采用一步 溶剂法制备 BiOI/NGQDs 纳米复合微球材料,以此 为传感界面,构建检测农药毒死蜱的光电化学传感 平台,检出限为 0.03 ng • mL<sup>-1</sup>。杨振庭<sup>[57]</sup>引入 RGO,用以增强 BiPO。的光电响应信号,基于毒死 蜱抑制光电流的原理构建以 BiPO<sub>4</sub>/RGO 为电极的 传感界面,同样可实现对农药毒死蜱的灵敏特异性 检测;同时,杨振庭还尝试以石墨烯量子点(GQDs) 为前驱体,制备出 BiPO<sub>4</sub>/GQDs 功能纳米复合材 料,以此构建的光电化学传感器可达到快速检测对 苯二酚的目的。

#### 2.2 食品安全检测

食品是人类赖以生存的物质基础,安全而又富 有营养的食品是人们一直以来的追求,因此研究者 们利用各种方法对食品中营养物质及有害物质进行 分析检测。铋系光电材料化学传感器在食品分析检 测中也有较多应用。

朱明月[58]采用时间-电流法以氮杂石墨烯纳米

<sup>• 1103 •</sup> 

片负载的 BiOBr 纳米片(NGNRs/BiOBr)功能材料 修饰黄曲霉毒素  $B_1(AFB_1)$ 适配体电极,构建光电 化学传感器并用于检测玉米样品中 AFB,通过光 电流信号的变化实现对玉米样品中 AFB<sub>1</sub> 的检测。 此外,还采用同样方式以 NGNRs/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 功能复合 材料为光电活性界面修饰磺胺地索辛(SDM)适配 体电极,构建光电化学传感器并用于检测牛奶中 SDM 的含量。锌元素是人体必需的微量元素,孙仲 伟等<sup>[59]</sup> 制备的 BiOCl/多壁碳纳米管玻碳电极 (BiOCl-MWCNT/GCE)电化学传感器用于检测食 品中痕量 Zn(Ⅱ),在 pH 4.50 的乙酸盐缓冲溶液 中,采用示差脉冲阳极溶出伏安法,在富集电压为 -1.40 V,富集时间为 120 s 的条件下对食品中的  $Zn(\Pi)$ 进行测定,通过涂层优化发现当 BiOCl-MWCNT 的涂层为 3 层时 (6 µL/层 BiOCl-MWCNT),Zn(Ⅱ)溶出峰电流达到最大,检测效果 最佳,其检出限为 1.25  $\mu$ g • L<sup>-1</sup>。LIU 等<sup>[60]</sup>还利用 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>对 SnO<sub>2</sub>进行修饰改性,拓宽其光吸收范围, 同时还可降低可见光下 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 光生电子-空穴对的 复合率,提高其光电效率,从而构建基于 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 敏化 的 SnO<sub>2</sub>结合核酸适配体的电化学传感器,并用于 检测妥布霉素(TOB)。采用时间-电流法进行检测, 在一定浓度范围内,TOB浓度越高,光电流越小,以 此实现对 TOB 快速、灵敏检测,这对食品安全监控 具有重要意义。范珍珍等[61]采用简单的水热两步 法合成 BiOI/TiO<sub>2</sub> p-n 异质结构,该复合材料对双 酚 A 具有光催化氧化作用,加入的双酚 A 被空穴氧 化,使得光生电子-空穴对的电荷分离效率提高,促 使光电流增大,通过光电流的增加量便可定量检测 塑料制品和牛奶中的双酚 A。该传感器灵敏度高, 稳定性及重现性良好,光电流密度与双酚 A 浓度之 间存在良好的线性关系,其检出限可达0.93 nmol・ L<sup>-1</sup>。葛兰<sup>[62]</sup>和由福恒<sup>[63]</sup>分别引入碳基材料,如 N-GQDs、Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>、三维氮杂石墨烯(3DNGH)、C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 来 改善铋系材料光电性能,制备了多种铋系/碳基光电 纳米材料,以相对应的抗生素适配体为特异性识别 元件,构建了一系列抗生素光电化学传感器,该类型 传感器为快速检测牛奶等食品中抗生素含量提供了 新方法。

本课题组构建了一种基于  $Bi_2S_3$  的分子印迹聚 合物光电化学传感器,用于测定加标水样中邻苯二 甲酸二辛酯(DOP)<sup>[64]</sup>,其工作原理如图 4 所示,在  $5 \times 10^{-13} \sim 7 \times 10^{-11} mol \cdot L^{-1}$ 内,光电化学信号与 DOP 的浓度对数呈线性关系,检出限达到 1 ×  $10^{-13} mol \cdot L^{-1}$ 。在此基础上,GOVINDASAMY 等<sup>[65]</sup>通过 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 在  $Bi_2S_3$  上原位生长形成的核壳 型纳米星直接合成 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ $Bi_2S_3$  电极材料,以此构 建高灵敏度抗生素传感器来检测乳制品中的氯霉 素,该电化学抗生素传感器表现出良好的抗干扰能 力、稳定性和重现性。





#### 2.3 生物分析

生物分析是分析化学当前非常受重视的领域。

通过构建光电化学传感器对生命相关的分子进行有 效检测,这对推进与生命过程、医学检测等相关的研 究具有重要意义。

刘培培等<sup>[66]</sup>在TiO<sub>2</sub>/BiVO<sub>4</sub> | ITO 电极上固定 葡萄糖氧化酶(GOx),制备出 GOx/TiO<sub>2</sub>/BiVO<sub>4</sub> ITO 电极,以此构建葡萄糖光电化学生物传感器 (TiO<sub>2</sub>/BiVO<sub>2</sub> 异质结复合材料生物相容性良好,且 能促进酶与电极之间的电子转移)。GOx 的空间位 阻效应会阻碍光生电子的传递,使得光电流减小,当 加入葡糖糖,GOx被消耗,其阻碍作用消失,导致光 电流再次增大,因此可采用时间-电流法对葡萄糖进 行测定,在一定浓度范围内,光电流随着葡萄糖含量 的增加而增大。该方法的灵敏度为 0.62 μA • mmol<sup>-1</sup>,检出限为 0.02 mmol • L<sup>-1</sup>。YU 等<sup>[67]</sup>以 CdS/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/BiOCl 作为光敏材料覆盖在玻碳电极表 面,以提供初始光阳极信号(ALP)修饰到电极上, 在 ALP 的存在下,可将 L-抗坏血酸-2-磷酸盐 (AAP)原位催化水解成磷酸盐和抗坏血酸,抗坏血 酸用来提供电子捕获光生空穴,放大光电流信号,以 此构建一种快速检测碱性磷酸酶的光电生物化学传 感器。在最佳试验条件下,该传感器对碱性磷酸酶 的检测范围为 0.1~1 000 U • L<sup>-1</sup>,检出限为 0.06 U • L<sup>-1</sup>。王默等<sup>[68]</sup> 基于发卡 DNA、Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>和 链霉亲和素构建了一种灵敏的光电化学生物传感 器,用于检测内源性的非蛋白编码 microRNA,峰电 流与 microRNA 浓度对数在  $1 \times 10^{-15} \sim 1 \times$  $10^{-12}$  mol·L<sup>-1</sup>内呈线性关系,检出限为 3.5×  $10^{-16}$  mol • L<sup>-1</sup>。YI 等<sup>[69]</sup> 用 Bi<sub>2</sub> WO<sub>6</sub> / Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 和碱性 磷酸酶修饰生物传感器,以二茂铁甲酸(FcA)为氧 化还原结体,以抗坏血酸为信号指示物,通过将 FcA<sup>+</sup>还原为 FcA 来触发氧化还原循环扩增过程, 以此检测 microRNA 21 及其他 microRNA,检出限 可达 2.6×10<sup>-16</sup> mol • L<sup>-1</sup>。另外, MENG 等<sup>[70]</sup> 基 于 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/ZnS p-n 异质结构建的一种新型超灵敏脉 冲电化学生物传感器也可用于检测 microRNA。通 过研究发现,Ti<sub>2</sub>O/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/Ag 因其良好的过氧化 氢酶模拟能力和光电流活性而拥有优异的分析性 能,可用于特异性识别 H<sub>2</sub>S, XU 等<sup>[71]</sup> 基于 Ti<sub>2</sub>O/ Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/Ag 异质结成功开发了一种新型双模式光 电化学传感器用于快速检测生物系统中的 H<sub>2</sub>S。 郭凯<sup>[72]</sup>制备了三维花钨酸铋微球(3D-Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>)、中 空 BiOBr 纳米微球与 RGO 复合材料(H-BiOBr/ RGO)和 V<sup>4+</sup>/BiVO<sub>4</sub> 复合纳米材料,并分别用于构 建3种电化学生物传感器,用于过氧化氢的检测。 研究表明,相较于单体材料 3D-Bi2WO6,复合材料 H-BiOBr/RGO和 V<sup>4+</sup>/BiVO<sub>4</sub>的电化学性能更佳, 构建的 H-BiOBr/RGO/GCE、V<sup>4+</sup>/BiVO<sub>4</sub>/GCE 电 化学生物传感器拥有更宽的检测范围和更低的检出 限。殷媛媛<sup>[56]</sup>基于 BiOBr/NGQDs 纳米复合材料 构建了 GSH 电化学传感平台,由于 GSH 可消耗 BiOBr 价带上的空穴,提高了光生电子-空穴对的分 离效率,增大了光电流,从而提高了 GSH 检测的灵 敏度,GSH 的检测范围为5~800  $\mu$ mol·L<sup>-1</sup>。

#### 2.4 其他物质的检测

基于铋系复合材料的光电化学传感器在生物医 学检测方面也有一定的影响作用。LIU 等<sup>[73]</sup>将在 可见光区有着强吸收能力的 BiOCl 与氯化四苯基 卟啉铁(Ⅲ)(FeTPPCl)修饰的 BiOBr 结合形成异 质结,二者结合使光电流明显增大,以此构建一种以 BiOBr/FeTPPCl/BiOCl 为基质,聚丙烯酸/聚乙二 醇为混合防污界面的超灵敏光电化学防污免疫 传感器,该传感器线性范围为1.0×10<sup>2</sup>~1.0× 10<sup>6</sup> cells • mL<sup>-1</sup>, 检出限为 30 cells • mL<sup>-1</sup>, 可广泛 用于人类乳腺癌诊断。鲍春竹[74]采用原位生长法 构建了基于BiOBr/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>复合材料的光电化学传感 器并应用于鳞状细胞癌抗原(SCCA)的检测。将 SCCA 抗体孵化至 BiOBr/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 电极上,利用抗原 抗体的特异性识别作用实现对 SCCA 的灵敏检测, 该光电传感器具有较高的灵敏度且操作简便,在临 床诊断检测癌细胞方面具有很好的应用前景。

#### 3 结论

铋系光电材料对可见光具有良好的吸收性能, 适合于制备灵敏的光电化学传感器。对铋系光电材 料进行改性处理,促进光生电子-空穴对的分离,进 一步提高光电化学传感器的检测灵敏度是今后该领 域研究的一个重要方向。预计随着铋系光电复合材 料研究的不断深入,基于铋系光电材料的化学传感 器的种类将更加丰富,在分析测试中的应用将不断 扩展。

#### 参考文献:

- [1] 谷孝雨,李鹏艳,郭亚楠,等.ZnO光催化剂的改性研究 [J].广州化工,2018,46(14):14-16.
- [2] 欧玉静,石俊青,赵丹,等.金属离子掺杂TiO2光催化 剂及其表征技术的研究进展[J].功能材料,2021,52
   (2):2018-2024.
- [3] 张莉平,袁实,胡峰,等.含 Bi(V)半导体化合物及其在 多相光催化中的应用[J].化学进展, 2010,22(9):

Ⅰ 理化检验-化学分册

1729-1734.

- [4] 丁星,杨祥龙,熊中亮,等.铋系光催化剂去除环境污染物[J].化学进展,2017,29(9):1115-1126.
- [5] CAO D D, WANG Q Y, WU Y, et al. Solvothermal synthesis and enhanced photocatalytic hydrogen production of Bi/Bi<sub>2</sub> MoO<sub>6</sub> co-sensitized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays [J]. Separation and Purification Technology, 2020,250:117132.
- [6] LI F, ZHAO W, LEUNG D Y C. Enhanced photoelectrocatalytic hydrogen production via Bi/BiVO<sub>4</sub> photoanode under visible light irradiation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019,258:117954.
- [7] 王焕丽.氧化铋基光催化剂的制备及其性能研究[D]. 上海:东华大学,2015.
- [8] 张小婧,赵梓俨,熊倬,等.石墨烯-铋系氧化物复合光 催化材料[J].功能材料,2014,45(16):16001-16008.
- [9] 李鑫,汪莉,张如,等.Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/RGO 的制备及其光催化 还原 CO<sub>2</sub> 性能的研究[J].功能材料,2016,47(10): 10225-10229.
- [10] 熊智慧,李志西,尹亚庆,等.Fe 掺杂α-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>光电性
  质的第一性原理研究[J].人工晶体学报,2021,50
  (2):278-282.
- [11] LI L S, SUN N J, HUANG Y Y, et al. Topotactic transformation of single-crystalline precursor discs into disc-like Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanorod networks [J]. Advanced Functional Materials, 2008,18(8):1194-1201.
- [12] 鲁韵,宋继梅,朱婉蓉,等.Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>和 Ag/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>的制备 及其光催化还原六价铬性质研究[J].中国钼业, 2020,44(3):26-33.
- [13] 宋继梅,朱婉蓉,鲁韵,等.MoS<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 复合物的控制 合成及其光催化还原水中 Cr(N)[J].中国钼业, 2020,44(5):41-48.
- [14] 王永剑,张亮,赵朝成,等.MoS<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 异质结光催化 剂的制备及其光催化性能[J].化工环保,2018,38 (3):305-310.
- [15] 周璇.g-C<sub>3</sub> N<sub>4</sub> / Bi<sub>2</sub> S<sub>3</sub> 和 Ag@C 异质结构的合成及应 用[D].苏州:苏州大学, 2015.
- [16] 张风丽,段芳,陈明清.窄带隙半导体耦合 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 催化剂制备及光催化性能[J].化学工程,2017, 45(4):18-24.
- [17] 李维国,薛萍,黄旭阳,等.g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>复合材料的 离子热法制备与表征[J].南昌航空大学学报(自然科 学版),2016,30(3):44-48.
- [18] 于亚芹.钒酸铋光催化材料的制备及其光催化性能的 研究[D].青岛:中国海洋大学,2010.
- [19] 卢明阳.锌掺杂钒酸铋和 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-C 异质结光催化剂的 制备及性能研究[D].重庆:重庆大学, 2019.
- [20] 张爱平,张进治.Cu/BiVO4 复合光催化剂的制备及可

见光催化活性[J].物理化学学报,2010,26(5):1337-1342.

- [21] 万丽娟,杨明.W 掺杂和电化学表面处理制备高光电 化学性能的 BiVO<sub>4</sub> 光阳极[J].四川大学学报(自然科 学版),2018,55(3):571-578.
- [22] 王晓亮,王振华,何瑾馨.Ag 掺杂 BiVO4 光催化剂的 制备及其性能[J].印染, 2013,39(19):5-8.
- [23] 张伟,王丹丹,田中青.氧化铜/钒酸铋异质结薄膜的 制备及其光电性能研究[J].无机盐工业,2020,52 (7):99-102.
- [24] QIN C, LI H, ZHONG J B, et al. Preparation of cypress leave-like Ag<sub>2</sub> WO<sub>4</sub>/BiVO<sub>4</sub> heterojunctions with remarkably enhanced photocatalytic activity[J]. Materials Letters, 2021,283,128793.
- [25] 和泽田,刘森,钟义,等.BiPO4/石墨烯光电极的制备 及其光电催化性能[J].催化学报,2020,41(2):315-324.
- [26] 吕华.铋系光催化剂的设计合成及其光催化性能研究 [D].新乡:河南师范大学,2018.
- [27] 安涛,房国丽.TiO<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 复合光催化剂的制备及 光催化性能研究[J].功能材料,2021,52(3):3122-3129.
- [28] 王海丹,王丽,徐梅,等.Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub>纳米复合材料 对乙烯的光催化降解[J].高等学校化学学报,2018, 39(5):996-1002.
- [29] 马占营,李小博,邓玲娟,等.TiO<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 纳米异质 结的制备及其可见光光催化性能[J].分子催化, 2016,30(6):575-582.
- [30] 张田,邹正光,何金云,等.Br-掺杂 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 的水热法 合成及其可见光催化性能[J].无机化学学报,2017, 33(6):954-962.
- [31] 王丹军,岳林林,郭莉,等.Fe<sup>3+</sup> 掺杂三维分级纳米
  Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>的合成及其光催化活性增强机理[J].无机化
  学学报,2014,30(4):961-968.
- [32] 赵雯,胡朝浩,黄伟,等.水热合成 Ag 离子改性修饰 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 及其光催化性能[J].功能材料,2014,45 (12):12088-12092.
- [33] 王书红,刘新,孔斌,等.CeO<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 纳米复合材料的制备及其增强光催化降解性能研究[J].有色金属科学与工程,2019,10(2):68-76.
- [34] 李欣欣,曾志伟,胡海琴,等.Cu<sub>2</sub>O/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>光催化 剂的制备、表征与性质研究[J].环境污染与防治, 2015,37(2):63-67.
- [35] 姜宇晴,张新欣,兰梦,等.钨酸铋-石墨烯复合光催化 剂的制备及其光催化性能[J].大连工业大学学报, 2018,37(2):105-108.
- [36] 任静,李秀艳,辛王鹏,等.Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/石墨烯复合材料的制备与光催化应用研究进展[J].材料导报,2020,

• 1106 •

34(5):5001-5007.

理化检验-化学分册

- [37] 应红,王志永,郭政铎,等.还原氧化石墨烯修饰 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>提高其在可见光下的光催化性能[J].物理化 学学报,2011,27(6):1482-1486.
- [38] 陈代梅,贾泽钰,李金洪,等.Bi<sub>2</sub> MoO<sub>6</sub>/石墨烯水凝胶 复合光催化剂的制备及其在水净化中应用的综合实 验[J].实验技术与管理, 2020,37(11):58-62.
- [39] WANG J X, ZHANG Z Z, WANG X, et al. Synthesis of novel p-n heterojunction m-Bi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BiOCl nanocomposite with excellent photocatalytic activity through ion-etching method [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2018,39(11):1792-1803.
- [40] 伍书祺,黄泽皑,李晴川,等.Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/BiOClⅡ型异质 结的构建及增强光催化还原二氧化碳[J].材料导报, 2021,35(6):6001-6007.
- [41] 王乐,樊国栋,王露平,等.BiOBr/CdS 复合光催化剂 的制备及光催化性能[J].西安科技大学学报,2021, 41(2):331-339.
- [42] 程良良,肖逸帆,王奕,等.微球状 Bi<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Cl/BiOI 复合 光催化剂的制备及性能[J].青岛科技大学学报(自然 科学版), 2021,42(2):51-57.
- [43] 顾建冬,马帅帅.GO/BiOI 复合材料的制备及光催化 性能研究[J].广东化工,2020,47(17):35-36.
- [44] 那益嘉.Bi<sub>4</sub>NbO<sub>8</sub>Cl/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 异质结光催化剂的制备及 性能研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2019.
- [45] QU X F, LIU M H, ZHAI H J, et al. Plasmonic Ag-promoted layered perovskite oxyhalide Bi<sub>4</sub>NbO<sub>8</sub>Cl for enhanced photocatalytic performance towards water decontamination[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019,810:151919.
- [46] 葛文,刘空.Bi<sub>6</sub> Fe<sub>1.9</sub> Co<sub>0.1</sub> Ti<sub>3</sub> O<sub>18</sub> 纳米片负载 Au 尺寸 对其可见光光催化性能的影响[J].无机化学学报, 2020,36(9):151-160.
- [47] ZHANG X Y, LI M Y, HE L M, et al. Highly sensitive and selective photoelectrochemical sensor for mercury(II) detection based on efficient Bi<sub>2</sub> MoO<sub>6</sub> photoanode decorated with CuS[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021,864:157905.
- [48] 陈赛博.钨酸铋/石墨烯功能纳米复合材料的制备及 其光电化学传感应用研究[D].镇江:江苏大学,2017.
- [49] ZHU X L, LIU B C, WU L S, et al. Synthesis of 3D hierarchically porous carbon@Bi-BiOCl nanocomposites via in situ generated NaCl crystals as templates for highly sensitive detection of Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> [J]. Electrochimica Acta, 2019,318:460-470.
- [50] 杨永锋.基于铋膜修饰电极的重金属离子传感器研制 [D].广州:华南农业大学,2016.
- [51] 田云青.新型绿色环保电极在金属离子分析中的应用

研究[D].重庆:西南大学,2010.

- [52] 闫鑫蕊,李君,孔龙飞,等. AuNPs/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/BiOCl<sub>0.5</sub> Br<sub>0.5</sub>异质结增敏传感器对 2-氯乙基磷酸的光电化学 传感[J].分析化学, 2021,49(5):798-808.
- [53] 石小雪,李秀琪,魏小平,等.AgBiS<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>分子印迹 光电化学传感器用于测定残杀威[J].分析化学, 2020,48(3):396-404.
- [54] YAN P C, XU L, XIA J X, et al. Photoelectrochemical sensing of 4-chlorophenol based on Au/BiOCl nanocomposites[J]. Talanta, 2016,156/157:257-264.
- [55] LI J J, XIONG P Y, TANG J, et al. Biocatalysis-induced formation of BiOBr/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> semiconductor heterostructures: A highly efficient strategy for establishing sensitive photoelectrochemical sensing system for organophosphorus pesticide detection[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2021,331,129451.
- [56] 殷媛媛.卤化氧铋/氮杂石墨烯量子点功能纳米复合 材料的制备及其光电化学传感应用研究[D].镇江:江 苏大学,2016.
- [57] 杨振庭.BiPO<sub>4</sub>/石墨烯基功能纳米复合物的制备及其 农药光电传感研究[D].镇江:江苏大学,2015.
- [58] 朱明月.氮杂石墨烯基铋系功能复合材料的制备及光 电化学性能研究[D].镇江:江苏大学,2018.
- [59] 孙仲伟,黄迪惠,陈锦阳,等.基于 BiOCl-MWCNT/GCE 检测食品中痕量 Zn(Ⅱ)[J].食品工业,2021,42
  (4):444-448.
- [60] LIU X, JIANG Y N, LUO J, et al. A SnO<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>based photoelectrochemical aptasensor for sensitive detection of tobramycin in milk[J]. Food Chemistry, 2021,344:128716.
- [61] 范珍珍,范丽芳,董川.碘氧铋/二氧化钛纳米棒复合 材料的制备及其对双酚 A 的光电化学检测[J].应用 化学,2018,35(7):834-841.
- [62] 葛兰.铋系/碳基光电功能纳米材料的制备及在抗生素适配体传感中的应用研究[D].镇江:江苏大学,2019.
- [63] 由福恒.基于 Bi<sub>4</sub> VO<sub>8</sub> X(X=Cl,Br)/碳基功能材料的 抗生素光电传感应用研究[D].镇江:江苏大学,2020.
- [64] LI X Q, ZHONG L, LIU R L, et al. A molecularly imprinted photoelectrochemical sensor based on the use of  $Bi_2S_3$  for sensitive determination of dioctyl phthalate[J]. Mikrochimica Acta, 2019, 186 (11): 688.
- [65] GOVINDASAMY M, WANG S F, ALMAHRI A, et al. Effects of sonochemical approach and induced contraction of core-shell bismuth sulfide/graphitic carbon nitride as an efficient electrode materials for electrocatalytic detection of antibiotic drug in food-

stuffs [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2021, 72: 105445.

- [66] 刘培培,唐云飞,徐俊,等.TiO<sub>2</sub>-BiVO<sub>4</sub> 异质结复合材 料的制备及其在光电化学生物传感器中的应用[J]. 化学研究, 2018,29(1):79-83.
- [67] YU L D, WANG Y N, ZHANG X Y, et al. A novel signal-on photoelectrochemical platform for highly sensitive detection of alkaline phosphatase based on dual Z-scheme CdS/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/BiOCl composites[J]. Sensors and Actuators B:Chemical, 2021,340:129988.
- [68] 王默,李炳辰,杨治庆,等.基于 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 构建光电化学生 物传感器检测 MicroRNA-159a[C]//中国仪器仪表 学会,中国化学会,国家自然科学基金委员会.第十二 届全国电分析化学学术会议论文集.桂林:[出版者不 详], 2014.
- [69] YI W J, CAI R L, XIANG D F, et al. A novel photoelectrochemical strategy based on an integrative photoactive heterojunction nanomaterial and a redox cycling amplification system for ultrasensitive determination of microRNA in cells [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2019,143:111614.

- [70] MENG H, LIU P K, MO F J, et al. A novel ultrasensitive photoelectrochemical biosensor for detecting microRNA 21 based on cosensitization strategy and pn heterojunction quenching mode[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2020,325:128782.
- [71] XU H, SHANG H Y, LIU Q Y, et al. Dual mode electrochemical-photoelectrochemical sensing platform for hydrogen sulfide detection based on the inhibition effect of titanium dioxide/bismuth tungstate/ silver heterojunction[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021,581:323-333.
- [72] 郭凯.铋基纳米材料的制备与电化学传感性能研究 [D].西安:陕西科技大学,2018.
- [73] LIU X, FAN D W, ZHANG C C, et al. Polyacrylic acid/polyethylene glycol hybrid antifouling interface for photoelectrochemical immunosensing of MDA-MB-231 cells using BiOBr/FeTPPCl/BiOI co-sensitized composite as matrix[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2021,328:129081.
- [74] 鲍春竹.基于硫化铋复合材料的光电化学传感器的构 建及应用[D].济南:济南大学,2020.

## Bismuth-Based Photoelectric Materials and Their Application in Chemical Sensors

#### GONG Yanyan, LIU Ruilin, LI Jianping, WEI Xiaoping<sup>\*</sup>

(Guangxi Key Laboratory of Electrochemical and Magnetochemical Function Materials, Guangxi Colleges and Universities Key Laboratory of Food Safety and Detection, College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

**Abstract**: Bismuth-based photoelectric materials had unique electronic structure, crystal structure and good visible light response, which had attracted great attention in the research of chemical sensors in recent years. The preparation and doping modification methods, photoelectric characteristics and influencing factors of bismuth-based photoelectric materials including bismuth oxide, bismuth sulfide, binary metal oxide containing bismuth, bismuth oxyhalide and bismuth multicomponent composites were reviewed. The applications of chemical sensors based on bismuth composite materials in environmental pollution monitoring, food safety testing and biological analysis were summarized. The research prospect of bismuth-based photoelectric material chemical sensors was prospected (74 ref. cited).

Keywords: photoelectric material; bismuth-based; chemical sensor; application; review