

# 可见光催化剂氧化铋的改性研究进展

张永辉, 陈雪冰, 张 静

(辽宁石油化工大学 辽宁省先进清洁能源材料化学工程实验室, 辽宁 抚顺 113001)

**摘 要:** 氧化铋( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )作为重要的半导体光催化材料,由于特殊的电子结构和优良的可见光响应性能,被认为是一种很有前景的可见光光催化剂,在光催化处理废水方面显示了良好的应用前景。但因 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 光催化性能较低限制了它的应用,因此研究者对其进行改性,期望获得性能优越的 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 光催化材料。综述总结了表面形貌调控、表面修饰、金属离子修饰以及半导体复合等几种改性方法,并对改性 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 光催化材料的发展前景进行了展望。

**关键词:** 光催化; 氧化铋; 改性; 废水处理

**中图分类号:** TE991

**文献标志码:** A

**doi:**10.3969/j.issn.1672-6952.2021.06.001

## Research Progress on Modification of Bismuth Oxide as Visible Light Photocatalyst

Zhang Yonghui, Chen Xuebing, Zhang Jing

(Liaoning Engineering Laboratory for Advanced Green Energy & Materials Chemistry, Liaoning Petrochemical University, Fushun Liaoning 113001, China)

**Abstract:** As an important semiconductor photocatalytic material, bismuth oxide ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) is considered as a promising visible photocatalyst due to its special electronic structure and excellent visible light response performance. It displays a good application prospect in photocatalytic treatment of wastewater. However, the application of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  is limited by its low photocatalytic performance, therefore,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  photocatalyst with superior performance is expected to be obtained by modifying methods by the researchers. In this review, a series of modification methods, such as surface morphology regulation, surface modification, metal ion modification and semiconductor combination, are summarized. Then, the future development of modified  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  photocatalytic materials is prospected.

**Keywords:** Photocatalytic; Bismuth oxide; Modification; Wastewater treatment

随着现代工业的发展,水体污染问题已经严重威胁人类健康和环境安全,高效、经济地处理污染的水资源已经迫在眉睫。基于半导体材料的光催化氧化技术以其高效、低成本、无二次污染等优点,在水体净化领域中引起了广泛关注<sup>[1-3]</sup>。在光照下,半导体光催化剂价带(VB)上的电子被激发并跃迁到导带(CB)上,而电子发生跃迁后在价带上留下空穴,具有强氧化性的空穴将吸附在半导体表面的污染物氧化,从而降解污染物<sup>[4]</sup>。

传统光催化材料二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )因光稳定性和催化活性高而被广泛研究<sup>[5-6]</sup>。但是,由于其带隙较宽(3.2 eV),只能被紫外或近紫外辐射激发,因此限制了 $\text{TiO}_2$ 的实际应用<sup>[7]</sup>。铋基材料具有无毒、独特的层状结构和成本低等优势,因此受到了普遍关注<sup>[8-10]</sup>。尤其是氧化铋( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )半导体光催化剂因具有带隙窄(2.1~2.8 eV)、氧空位多、光折射率高、光电特性良好等优点,使其在太阳光下光响应迅速、氧化能力强、太阳光利用率高,是一种理想的可见

收稿日期:2020-05-18 修回日期:2020-06-02

基金项目:国家自然科学基金项目(21573101);辽宁省“兴辽英才计划”项目(XLYC1902065);辽宁省-沈阳材料科学国家研究中心联合研发基金项目(20180510002);辽宁省教育厅科学技术研究项目(L2019015)。

作者简介:张永辉(1993-),男,硕士研究生,从事光催化方面研究;E-mail:316365256@qq.com。

通信联系人:张静(1980-),女,博士,教授,从事光催化、生物质催化转化、光谱表征、先进清洁能源材料开发等方面研究;E-mail:jingzhang\_dicp@live.cn。

光响应半导体光催化剂<sup>[11-13]</sup>。自 1988 年, A. Harriman 等<sup>[14]</sup>首次利用  $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$  材料光氧化丙二醇生成丙酮以及光催化分解氯化烃以来,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  光催化材料得到了广泛关注, 并且以  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  为光催化剂在处理有机废水方面取得了令人满意的效果<sup>[15]</sup>, 已被认为是最有前途的新型光催化剂之一<sup>[16-18]</sup>。然而, 在光催化过程中,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  光催化剂仍存在光生电子和空穴容易复合的缺点, 导致了较低的光催化活性, 限制了其在催化领域的实际应用<sup>[19]</sup>。国内外科研工作者针对以上难题, 在形貌调控、表面修饰、金属离子修饰和半导体复合等方面对  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  进行了改性, 使  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的可见光催化性能得到了明显的提高。本文主要综述了几种典型的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  光催化剂改性方法, 并对改性  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  光催化材料的发展前景进行了展望。

## 1 形貌调控

对半导体材料进行形貌调控可以获得更多的反应位点、增强材料的光吸收以及增加反应物与催化剂之间的接触等, 使半导体材料的光催化性能得到提升。特殊结构如超薄结构、分级结构、空心结构等影响光催化材料的带隙、比表面积和光吸收。

### 1.1 超薄结构

纳米片的厚度是影响二维半导体光催化性能的关键因素<sup>[20]</sup>。超薄结构可以减小材料的带隙能, 从而吸收更大波长范围的太阳光, 此外由于超薄结构缩短了光生载流子从催化剂本体到表面的迁移距离, 能够有效抑制光生电子和空穴在体相的复合。例如, D. Xie 等<sup>[21]</sup>采用氧化石墨烯超声辅助法制备了  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  纳米片, 其厚度为 10~20 nm, 与  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  多孔棒相比,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  纳米片在可见光区域显示了更宽的吸收和光催化降解甲基橙活性。

### 1.2 分级结构

具有较高表面能的材料通常以自组装的模式构成各种三维构型, 分级结构是较为常见的一种<sup>[22]</sup>。相比于块状材料, 具有分级结构的光催化剂有如下优势: (1) 分级结构半导体中存在较多的介孔和大孔, 增大反应物与光催化剂表面的接触; (2) 在多种孔结构中, 光被多次散射和反射, 可增加催化剂对光的吸收; (3) 分级材料具有较大的比表面积, 增加反应活性位点的数量<sup>[23]</sup>。

图 1 为  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  几种典型分级结构的 SEM 图。H. Cheng 等<sup>[24]</sup>在室温下通过化学沉淀法制备了花状的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 花状结构是由长度为 2~4  $\mu\text{m}$ 、厚度为 1  $\mu\text{m}$  的纳米棒交叉构成的(见图 1(a))。N. M. Shinde 等<sup>[25]</sup>通过化学沉积法, 以聚乙二醇(PEG)为导向剂制备了由

径向生长的纳米片花状  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , 如图 1(b) 所示。J. Wang 等<sup>[26]</sup>以 N, N-二甲基甲酰胺(DMF)为诱导剂, 经溶剂热过程制备了花状的前驱体, 通过改变前驱体的焙烧温度和时间, 分别得到了绣球花状  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (见图 1(c)) 和珊瑚状  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (见图 1(d))。这两个样品均表现出比商业  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  更加优良的光降解罗丹明 B 活性, 主要是因为它们具有更大的比表面积和更强的可见光吸收能力。

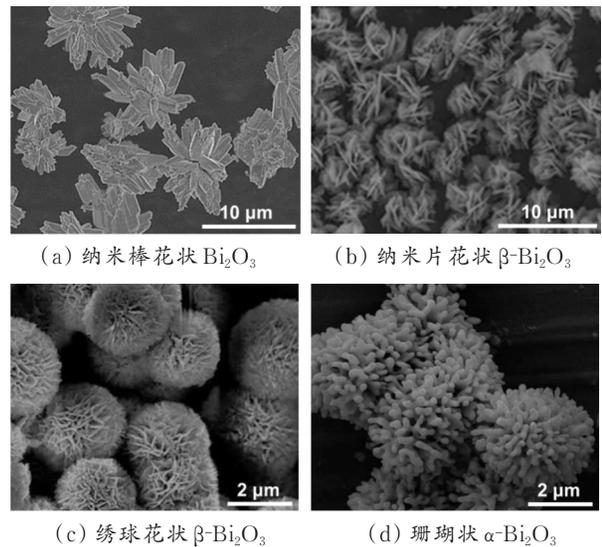


图 1  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  几种典型分级结构的 SEM 图

### 1.3 空心结构

光照射空心结构材料时, 在空心材料内部发生多次反射和散射, 从而增强光催化剂对光的捕获能力, 由此提高催化剂对太阳光的利用效率, 有助于光催化活性的提升<sup>[27]</sup>。Y. Yan 等<sup>[28]</sup>采用丙三醇和乙醇混合溶剂, 通过溶剂热法制备了空心结构  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  前驱体, 控制焙烧温度分别得到了  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  和  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  空心微球(见图 2), 它们均显示了优异的光催化降解罗丹明 B 活性, 这主要是因为空心结构增强了  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的光吸收能力和增大了  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的比表面积。

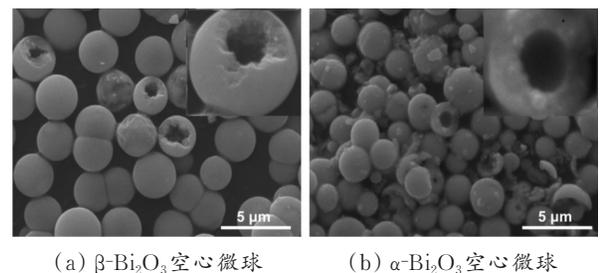


图 2 空心结构  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的 SEM 图

## 2 表面修饰

光催化剂的表面修饰主要通过贵金属沉积和非金属掺杂等方法对催化剂表面结构进行微调。通过表面修饰可以拓展催化剂的光吸收范围, 促进

光生载流子的分离,增加光生载流子的迁移速率,使材料光催化性能得以提高<sup>[29-30]</sup>。

### 2.1 贵金属沉积

将贵金属(例如铂(Pt)、银(Ag)、金(Au)等)沉积在半导体催化剂表面,由于金属和半导体材料之间的费米能级不同,电子会不断地从半导体迁移到金属,它们的费米能级将逐渐达到平衡状态,并且在界面处形成肖特基势垒<sup>[31-32]</sup>。功函数大的贵金属可以有效地捕获光生电子并改变材料中载流子的分布,使光生电子和空穴有效分离。因此,在半导体表面上沉积少量的贵金属有利于光生电子和空穴的分离,进而增强光催化剂的活性。

K. Yang等<sup>[33]</sup>通过浸渍还原沉积法在 $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 棒上沉积了Pt粒子,在可见光照射下降解罗丹明B和2,4-二氯苯酚时,光生电子从激发的 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 转移到Pt纳米粒子后,Pt纳米粒子充当还原位点,吸附的氧分子与Pt上的电子反应,消耗了光生电子,提高了光生电子和空穴的分离效率。由此可以看出,Pt/ $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 催化剂比 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 具有更高的光催化活性。H. Lim等<sup>[34]</sup>在 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 纳米粒子上沉积了Au粒子,光生电子从 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的导带转移到Au的费米能级上,延长了 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 价带中空穴和Au中电子的寿命,Au/ $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 复合材料表现出比 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 更加优异的光催化降解水杨酸的活性。G. Zhu等<sup>[35]</sup>采用浸渍法将Ag纳米粒子原位嵌入 $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 微球中,Ag的功函数大于 $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,它们之间形成的肖特基势垒促使 $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 中的光生电子不断地通过 $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Ag界面向Ag转移,因此电子与空穴的复合被有效地抑制,更多的空穴可以到达 $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的表面,从而提高了其光催化活性。

### 2.2 非金属掺杂

一般情况下,晶体都有不同程度的缺陷。通过在晶体中掺杂某些元素,可以改变半导体的结晶度,引入缺陷,抑制光生电子和空穴的复合,从而提高光催化活性<sup>[36]</sup>。非金属元素掺杂主要是使非金属离子进入催化剂晶格,例如碳(C)、氮(N)、硫(S)、氟(F)等,取代晶格中部分氧负离子,引入杂质能级,使电子可以在更小的光能量下得到激发<sup>[37]</sup>。

G. Dai等<sup>[38]</sup>通过焙烧 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的乙二醇溶液合成了多孔结构C掺杂的 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ (C/ $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ),C原子取代了 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 晶格中的部分O原子,使C/ $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的光吸收范围拓展到800 nm。C/ $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 表现出比纯 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 更高的光催化活性,这归因于其较大的比表面积、光吸收和光响应范围。S. Jiang等<sup>[39]</sup>制备了一系列S掺杂的 $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,结果表明,S原子进入 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 晶格中形成杂质能级,导致 $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的带隙变窄,增加了可

见光的利用效率,因此相对于纯 $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,S/ $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 在降解罗丹明B时表现出更高的光催化活性。Q. Hao等<sup>[40]</sup>以EDTA-Bi为前驱体,制备了C/ $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 复合光催化剂,金属Bi的表面等离子体共振(SPR)效应有助于光生电子和空穴的分离,而C可以增强复合材料的可见光吸收,因此与 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 相比,C/ $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 可以更有效地降解2,4-二氯苯酚。

## 3 金属离子修饰

金属离子修饰是通过物理或化学方法引入金属离子来替代半导体晶格中的离子。金属离子掺杂可以形成杂质能级,降低光激发电子所需要的能量,扩展光吸收的波长范围,还可以在半导体晶格中形成缺陷,捕获光生电子或空穴,提高光生载流子的分离效率<sup>[41-42]</sup>。拓展的光吸收范围和光生电子与空穴的有效分离都可以显著提高半导体的光催化活性<sup>[43]</sup>。通常使用的掺杂金属元素包含稀土元素和过渡金属元素。

稀土元素的掺杂使催化剂材料的吸收带边向可见光区移动,还会引起半导体晶格畸变和缺陷,形成捕获电子的陷阱,有利于光生电子和空穴的分离,进而提高光催化剂的催化活性<sup>[44]</sup>。J. Z. Li等<sup>[45]</sup>将镝(Dy)掺杂 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,发现Dy的掺杂减小了 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的粒径,导致 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的比表面积增加,有利于 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 和污染物接触。Dy的掺杂还减小了 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的带隙,增强了 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的可见光响应能力,因此Dy掺杂 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 具有较高的光催化活性。S. Wu等<sup>[46]</sup>发现镨(Pr)掺杂 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 可以显著地提高其光催化降解罗丹明B和2,4-二氯苯酚的活性,这是因为适量Pr的掺杂减小了 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的禁带宽度,增加了 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的可见光响应范围,而且掺杂的 $\text{Pr}^{3+}$ 还可以捕获光生电子,促进了光生电子和空穴的分离。T. Li等<sup>[47]</sup>制备了镧(La)掺杂的 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,发现La掺杂可以诱导氧空位的形成,这有利于 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 吸附更多的 $\text{O}_2$ ,从而与光生电子反应形成更多的超氧自由基( $\cdot\text{O}_2^-$ )用于氧化甲基橙。而且 $\text{La}^{3+}$ 因其特殊的电子结构( $5s^2 5p^6 5d^0 6s^1$ ),具有优异的电子捕获能力,促使光生载流子有效地分离。因此,La掺杂 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 表现出比纯 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 更高的光催化降解甲基橙活性。

一些多价态的过渡金属离子能可逆地得失电子,实现不同价态之间的互相转换。过渡金属离子与光生电子和空穴反应,形成另一价态的离子,从而起到捕捉电子或空穴的作用<sup>[48]</sup>。J. Liang等<sup>[49]</sup>制备了铁(Fe)掺杂 $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 多孔微球,发现 $\text{Fe}^{3+}$ 替换了 $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 晶体中的部分 $\text{Bi}^{3+}$ ,并作为光生电子和空穴转移的中间体,分别与光生电子和空穴结合转化为

$\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Fe}^{4+}$ ,如图3所示。然而,与3d轨道半填充的 $\text{Fe}^{3+}$ 相比, $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Fe}^{4+}$ 不稳定。因此,被捕获的电荷可以很容易地从 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Fe}^{4+}$ 中释放出来,然后迁移到催化剂表面参与光催化反应<sup>[50]</sup>,从而显著地提升 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 光催化降解甲基橙的活性。

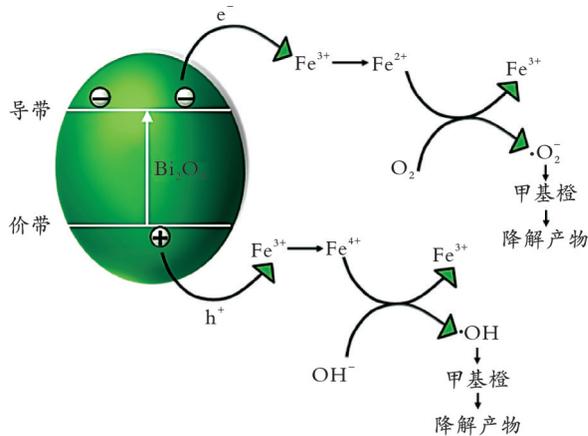


图3  $\text{Fe}^{3+}$ 掺杂的 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 光催化剂的光生电子和空穴分离示意图

## 4 与其他半导体复合

半导体复合是将两种或多种能带结构不同的半导体材料耦合,从而形成一类复合光催化材料。通过半导体的复合可以增强光吸收,并且因为内建电场的形成可以促进光生电子和空穴的分离等,从而使复合材料的光催化性能增强。

### 4.1 type II 型异质结

在type II型异质结中,半导体A与半导体B的导带(CB)和价带(VB)位置交错排列。光生电子从A导带向B导带迁移,而空穴则沿着相反的方向从B的价带迁移到A的价带,因此光生电子和空穴被有效分离,有利于光催化性能的提高<sup>[51]</sup>。S.P.Adhikari等<sup>[52]</sup>采用水热法合成了 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$ 复合半导体光催化材料,在可见光照射下, $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$ 异质结对罗丹明B和4-硝基苯胺的光催化活性明显高于 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 和 $\text{WO}_3$ 。这是由于 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 和 $\text{WO}_3$ 能带结构不同, $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的导带位置高于 $\text{WO}_3$ ,而价带位置低于 $\text{WO}_3$ 。在光照下,光生电子将从 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 导带迁移到 $\text{WO}_3$ 导带上,而空穴则会从 $\text{WO}_3$ 价带迁移到 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 价带上,形成type II型异质结。富集在 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 表面上的空穴和 $\text{WO}_3$ 表面上的光生电子分别参与氧化和还原反应,从而大大改善了光催化反应性能。

### 4.2 p-n 型异质结

当p型半导体和n型半导体结合形成p-n异质结时,电子从费米能级较高的半导体迁移至费米能级较低的半导体,直到两者的费米能级相等<sup>[53]</sup>。同时,在两种半导体的界面建立了从n型半导体指向p

型半导体的电场<sup>[54-55]</sup>,通过p-n异质结界面处的电势差可以加速光生载流子的分离。H.Lu等<sup>[56]</sup>制备了p- $\text{Bi}_2\text{O}_3$ /n- $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$ 异质结光催化剂,当 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$ 接触时,界面处的电荷载流子会重新分配,直到费米能级达到一致。在光照下, $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$ 被激发,光生电子和空穴在内建电场的作用下可以有效地分离,并分别在 $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$ 的导带和 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的价带上积累(见图4),因此p- $\text{Bi}_2\text{O}_3$ /n- $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$ 在光催化降解有机污染物(亚甲基蓝、苯酚和2,4-二氯苯酚)时,表现出比纯 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 更高的光催化活性。S.Yi等<sup>[57]</sup>采用水热法制备了p-n型异质结 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 光催化剂,在内建电场的作用下,p- $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 导带上的光生电子转移到n-ZnO的导带,同时空穴保留在p- $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的价带中,光生电子和空穴在p- $\text{Bi}_2\text{O}_3$ /n-ZnO异质结界面处被有效分离,经过可见光( $>442\text{ nm}$ )照射1 h后,Bi和Zn物质的量比为8%的p- $\text{Bi}_2\text{O}_3$ /n-ZnO异质结对茜素红的降解率达到了93%。

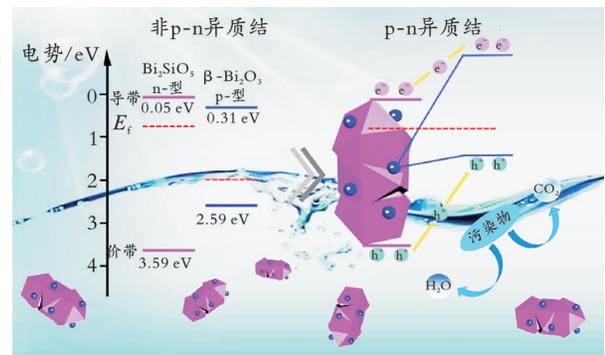


图4  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{SiO}_5$ 异质结光催化降解机理示意图

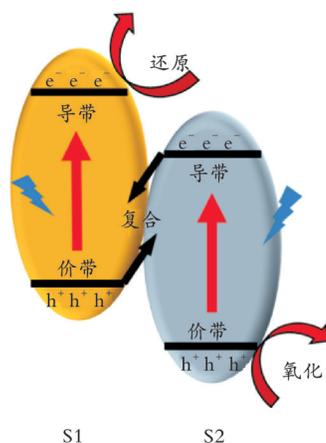
### 4.3 Z型异质结

能带结构匹配的两种半导体可以在界面处形成Z型异质结,如图5(a)所示。在光照下,半导体S1和导带电势更正的半导体S2被激发,在强烈的静电吸引作用下,半导体S2导带上的光生电子会优先与半导体S1价带上的空穴结合,实现了光生电子和空穴在空间上的分离。光生电子在导带电势更负的半导体上参与还原反应;空穴则在价带电势更正的半导体上参与氧化反应<sup>[58-59]</sup>。

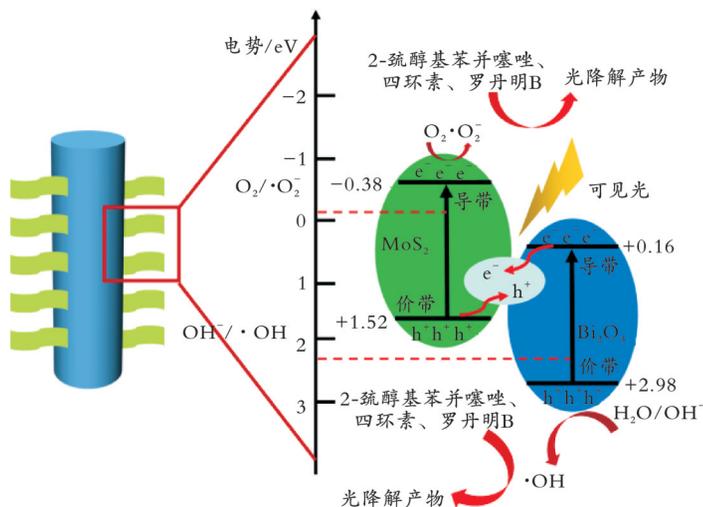
R.Ji等<sup>[60]</sup>通过水热法合成了 $\text{MoS}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 复合材料,发现 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 导带上的电子与 $\text{MoS}_2$ 价带上的空穴快速复合形成Z机制(见图5(b)),使 $\text{MoS}_2$ 导带存在大量的电子,与吸附在复合材料表面的氧分子反应产生 $\cdot\text{O}_2^-$ , $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 价带上的空穴直接将污染物降解。实验结果表明,质量分数15% $\text{MoS}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的光催化降解速率分别是 $\text{MoS}_2$ 和 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的15.6倍和5.1倍。J.Guo等<sup>[61]</sup>合成了 $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Br}/\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 复合

光催化剂,当 $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Br}$ 与 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 结合形成Z型异质结时, $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 的费米能级下降, $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Br}$ 的费米能级上升,直至形成平衡态,随着费米能级的移动, $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Br}$ 的导带和价带位置上升, $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 的导带和价带位置下降。在可见光照射下, $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 导带上

的光生电子与 $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Br}$ 价带上的空穴结合,使 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 价带上积累更多的空穴参与污染物的氧化反应。Z型异质结的形成降低了 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 上空穴的位置,使空穴的氧化能力增强,从而提高光催化活性<sup>[62-63]</sup>。



(a) Z型异质结



(b)  $\text{MoS}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$  Z型异质结的能带结构

图5 Z型异质结结构示意图

#### 4.4 异相结

同一半导体的不同晶相具有不同的电子结构,因此具有不同的能级结构,将同一半导体的不同晶相复合,形成异相结时,两种晶相之间的界面处形成的内建电场可以增强光生电子和空穴的分离。由于两组分是同一种物质,其结构的相似性必然有利于光生载流子在界面间的迁移<sup>[64]</sup>。J.Hou等<sup>[65]</sup>通过控制水热反应温度,制备了 $\alpha/\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 异相结,在可见光的照射下, $\alpha/\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 异相结对罗丹明B的降解率在60 min达到了98%,对甲基橙的降解率在15 min达到了96%,远高于纯相的 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 样品。本课题组以花状醋酸氧铋( $\text{BiOAc}$ )为自组装模板,通过调控热处理温度,合成了具有多级孔形貌的 $\beta/\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 异相结材料,多级孔结构将 $\beta/\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 异相结暴露于材料表面(见图6),其更多裸露的光催化活性位点能够高效地完成光生电子和空穴分离过程,使光催化降解高浓度废水的性能获得数量级的提升<sup>[66]</sup>。

## 5 结论与展望

$\text{Bi}_2\text{O}_3$ 作为可见光响应催化剂,具有较强的光催

化氧化能力和优良的可见光响应能力,被广泛地应用于工业废水中有机污染物的处理领域。近些年,越来越多的科研工作者在其形貌控制、表面改性以及与其他半导体复合等方面进行了大量的研究,取得了诸多进展。但是, $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 光催化剂光生载流子的寿命较短、可见光吸收能力较弱等难题仍没有得到彻底的解决,且其光催化性能仍需进一步提高。随着 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 催化剂研究的不断深入,相信 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 作为可见光催化剂必将在水体污染治理中发挥越来越突出的作用。

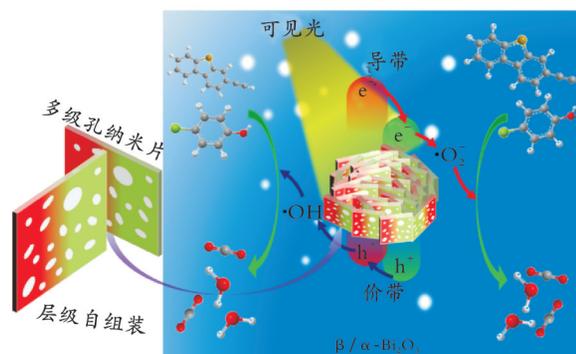


图6 多级孔结构 $\beta/\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 异相结光催化降解示意图

#### 参 考 文 献

- [1] 李蕾, 宫清嵩, 王贺. 可见光氧化还原与金属镍协同催化偶联反应研究[J]. 石油化工高等学校学报, 2018, 31(6): 1-10.
- [2] Zhang F, Wang X, Liu H, et al. Recent advances and applications of semiconductor photocatalytic technology[J]. Applied Sciences, 2019, 9(12): 2489-2531.

- [3] Li Y, Wang H, Huang L, et al. Promoting LED light driven photocatalytic inactivation of bacteria by novel  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ @BiOBr core/shell photocatalyst[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 816: 152665-152682.
- [4] Mittal A, Mari B, Sharma S, et al. Non-metal modified  $\text{TiO}_2$ : A step towards visible light photocatalysis[J]. *Journal of Materials Science*, 2019, 30(4): 3186-3207.
- [5] Haffad S, Kiprono K K. Interfacial structure and electronic properties of  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  for photocatalytic and photovoltaic applications: A theoretical study[J]. *Surface Science*, 2019, 686: 10-16.
- [6] Garzon-Roman A, Zuñiga-Islas C, Quiroga-González E. Immobilization of doped  $\text{TiO}_2$  nanostructures with Cu or In inside of macroporous silicon using the solvothermal method: Morphological, structural, optical and functional properties [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(1): 1137-1147.
- [7] 李昱慧, 张静, 张昱岫, 等. 石墨相氮化碳光催化剂改性的研究进展[J]. *石油化工高等学校学报*, 2019, 32(2): 3-9.
- [8] Li M, Huang H, Yu S, et al. Facet, junction and electric field engineering of bismuth-based materials for photocatalysis[J]. *ChemCatChem*, 2018, 10(20): 4477-4496.
- [9] Shan W, Hu Y, Bai Z, et al. In situ preparation of g- $\text{C}_3\text{N}_4$ /bismuth-based oxide nanocomposites with enhanced photocatalytic activity[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 188: 1-12.
- [10] Bhat S S, Jang H W. Recent advances in bismuth-based nanomaterials for photoelectrochemical water splitting [J]. *ChemSusChem*, 2017, 10(15): 3001-3018.
- [11] Chen T, Hao Q, Yang W, et al. A honeycomb multilevel structure  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  with highly efficient catalytic activity driven by bias voltage and oxygen defect[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 237: 442-448.
- [12] Lim H, Rawal S B. Integrated  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  nanostructure modified with Au nanoparticles for enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation[J]. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2017, 27(3): 289-296.
- [13] Stalin S, Gaikwad D K, Samee M A, et al. Structural, optical features and gamma ray shielding properties of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{TeO}_2$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{GeO}_2$  glass system[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(11): 17325-17334.
- [14] Harriman A, Thomas J M, Zhou W, et al. A new family of photocatalysts based on  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1988, 72(1): 126-130.
- [15] Li H, Chang X, Zhang Y, et al. Degradation of 2,4,6-trichlorophenol by producing hydrogen using ultrasonic mist generated from photocatalysts suspension[J]. *Emerging Contaminants*, 2020, 6: 155-161.
- [16] Mishchenko K V, Gerasimov K B, Yukhin Y M. Thermal decomposition of some bismuth oxocarboxylates with formation of  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2020, 25(3): 391-394.
- [17] Wang Q, Gao Q, Wu H, et al. In situ construction of semimetal Bi modified BiOI- $\text{Bi}_2\text{O}_3$  film with highly enhanced photoelectrocatalytic performance[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 226(1): 232-240.
- [18] Zhang W, Gao S, Chen D. Preparation of  $\text{Ce}^{3+}$  doped  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  hollow needle-shape with enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. *Journal of Rare Earths*, 2019, 37(7): 726-731.
- [19] Wang Q, Liu E, Zhang C, et al. Synthesis of  $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{Bi}_2\text{O}_3$  composite with highly enhanced photocatalytic activity under visible-light irradiation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 516: 304-311.
- [20] 邵良志. BiOCl 纳米片的制备、修饰及催化性能研究[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2018.
- [21] Xie D, Su Q, Zhang J, 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*, 2014, 49(1): 218-224.
- [22] Xu K, Wang L, Xu X, et al. Two dimensional bismuth-based layered materials for energy-related applications[J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 19: 446-463.
- [23] Li X, Yu J, Jaroniec M. Hierarchical photocatalysts[J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45: 2603-2636.
- [24] Cheng H, Huang B, Lu J, et al. Synergistic effect of crystal and electronic structures on the visible-light-driven photocatalytic performances of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  polymorphs[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, 12(47): 15468-15475.
- [25] Shinde N M, Xia Q X, Yun J M, et al. A binder-free wet chemical synthesis approach to decorate nanoflowers of bismuth oxide on Ni-foam for fabricating laboratory scale potential pencil-type asymmetric supercapacitor device[J]. *Dalton Trans*, 2017, 46(20): 6601-6611.
- [26] Wang J, Yang X, Zhao K, et al. Precursor-induced fabrication of  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  microspheres and their performance as visible-light-driven photocatalysts[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2013, 1(32): 9069-9074.
- [27] Yang X, Meng J, Wang Y, et al. Novel formation of Bi@BiFe-glycolate hollow spheres and their conversion into  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiFeO}_3$  composite hollow spheres with enhanced activity and durability in visible photocatalysis [J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42: 10697-10703.
- [28] Yan Y, Zhou Z, Cheng Y, et al. Template-free fabrication of  $\alpha$ - and  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  hollow spheres and their visible light

- photocatalytic activity for water purification[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 605: 102-108.
- [29] Luo D, Kang Y. Facile photodeposition synthesis of novel Ag/4-Br/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite photocatalyst[J]. *Materials Letters*, 2019, 240: 1-4.
- [30] Xia M H, Huang L L, Zhang Y B, et al. Enhanced photocatalytic activity of La<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes with full wave-band absorption[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2018, 47(9): 1-5.
- [31] Gao X, Shang Y, Liu L, et al. Multilayer ultrathin Ag-δ-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with ultrafast charge transformation for enhanced photocatalytic nitrogen fixation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 533: 649-657.
- [32] Bera K K, Chakraborty M, Chowdhury S R, et al. Significantly improved and synergistic effect of Pt-ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ternary hetero-junctions toward anode-catalytic oxidation of methanol in alkali[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 322: 134775-134791.
- [33] Yang K, Li J, Peng Y, et al. Enhanced visible light photocatalysis over Pt-loaded Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: An insight into its photogenerated charge separation, transfer and capture[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 19(1): 251-257.
- [34] Lim H, Rawal S B. Integrated Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructure modified with Au nanoparticles for enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation[J]. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2017, 27(3): 289-296.
- [35] Zhu G, Que W, Zhang J. Synthesis and photocatalytic performance of Ag-loaded β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> microspheres under visible light irradiation[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(39): 9479-9486.
- [36] Ma Y, Han Q, Chiu T, et al. Simple thermal decomposition of bismuth citrate to Bi/C/α-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with enhanced photocatalytic performance and adsorptive ability[J]. *Catalysis Today*, 2020, 340: 40-48.
- [37] Yu X, Sun J, Zhao W, et al. MOF-derived Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@C microrods as negative electrodes for advanced asymmetric supercapacitors[J]. *RSC Advances*, 2020, 10: 14107-14112.
- [38] Dai G, Liu S, Liang Y, et al. A simple preparation of carbon doped porous Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 608: 44-48.
- [39] Jiang S, Wang L, Hao W, et al. Visible-light photocatalytic activity of S-doped α-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(25): 14094-14101.
- [40] Hao Q, Wang R, Lu H, et al. One-pot synthesis of C/Bi/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite with enhanced photocatalytic activity[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 219: 63-72.
- [41] Zhang T, Zeng X, Xia Y, et al. Morphology evolution and photocatalytic applications of W-doped Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films prepared using unique oblique angle co-sputtering technology[J]. *Ceramics International*, 2020, 45(17): 21968-21974.
- [42] Jiang L, Yuan X, Pan Y, et al. Doping of graphitic carbon nitride for photocatalysis: A review[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 217: 388-406.
- [43] Wang Y, Li Y, Bai X, et al. Facile synthesis of Y-doped graphitic carbon nitride with enhanced photocatalytic performance[J]. *Catalysis Communications*, 2016, 84: 179-182.
- [44] Sun H, Guo X, Yu F, et al. Enhanced sinterability and electrical performance of Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped CeO<sub>2</sub>/BaCeO<sub>3</sub> electrolytes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells through Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> co-doping[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(6): 7667-7672.
- [45] Li J Z, Zhong J B, Zeng J, et al. Improved photocatalytic activity of dysprosium-doped Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by sol-gel method[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2013, 16(2): 379-384.
- [46] Wu S, Fang J, Xu W, et al. Hydrothermal synthesis, characterization of visible-light-driven α-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enhanced by Pr<sup>3+</sup> doping[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2013, 88(10): 1828-1835.
- [47] Li T, Quan S, Shi X, et al. Fabrication of La-doped Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles with oxygen vacancies for improving photocatalytic activity[J]. *Catalysis Letters*, 2019, 150(3): 640-651.
- [48] Kara F, Kurban M, Coskun B. Evaluation of electronic transport and optical response of two-dimensional Fe-doped TiO<sub>2</sub> thin films for photodetector applications[J]. *Optik*, 2020, 210: 164605-164612.
- [49] Liang J, Zhu G, Liu P, et al. Synthesis and characterization of Fe-doped β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> porous microspheres with enhanced visible light photocatalytic activity[J]. *Superlattices and Microstructures*, 2014, 72: 272-282.
- [50] Giah M, Niavol S S, Taghavi H, et al. Synthesis and characterization of ZnO-TiO<sub>2</sub> nanopowders doped with Fe via sol-gel method and their application in photocatalytic degradation of anionic surfactant[J]. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2015, 89(13): 2432-2437.
- [51] Wu Z, Zeng D, Liu X, et al. Hierarchical δ-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> composite microspheres: Phase transformation fabrication, characterization and high photocatalytic performance[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2018, 44(10): 5995-6010.
- [52] Adhikari S P, Dean H, Hood Z D, et al. Visible-light-driven Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/WO<sub>3</sub> composites with enhanced photocatalytic activity[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(111): 91094-91102.

- [53] Li C, Ma Y, Zheng S, et al. Acid etching followed by hydrothermal preparation of nanosized  $\text{Bi}_2\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$  p-n junction as highly efficient visible-light photocatalyst for organic pollutants removal[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 576(15): 291-301.
- [54] Ramakrishnan V, Nair K G, Dhakshinamoorthy J, et al. Porous, n-p type ultra-long,  $\text{ZnO}@\text{Bi}_2\text{O}_3$  heterojunction nanorods-based  $\text{NO}_2$  gas sensor: New insights towards charge transport characteristics[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, 22: 7524-7536.
- [55] Khalid N R, Israr Z, Tahir M B, et al. Highly efficient  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{MoS}_2$  p-n heterojunction photocatalyst for  $\text{H}_2$  evolution from water splitting[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(15): 8479-8489.
- [56] Lu H, Hao Q, Chen T, et al. A high-performance  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  p-n heterojunction photocatalyst induced by phase transition of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 237: 59-67.
- [57] Yi S, Yue X, Xu D, et al. Study on photogenerated charge transfer properties and enhanced visible-light photocatalytic activity of p-type  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ /n-type ZnO heterojunctions[J]. *New Journal of Chemistry*, 2015, 39(4): 2917-2924.
- [58] Zhu B, Xia P, Li Y, et al. Fabrication and photocatalytic activity enhanced mechanism of direct Z-scheme  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_2\text{WO}_4$  photocatalyst[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 391: 175-183.
- [59] 梅邱峰, 张飞燕, 王宁, 等. 二氧化钛基 Z 型异质结光催化剂[J]. *无机化学学报*, 2019, 35(8): 1321-1339.
- [60] Ji R, Ma C, Ma W, et al. Z-scheme  $\text{MoS}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$  heterojunctions: enhanced photocatalytic degradation performance and mechanistic insight[J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(30): 11876-11886.
- [61] Guo J, Liu Y, Hao Y, et al. Comparison of importance between separation efficiency and valence band position: The case of heterostructured  $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Br}/\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  photocatalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 224: 841-853.
- [62] Wang S, Wang L, Ma W, et al. Moderate valence band of bismuth oxyhalides ( $\text{BiOXs}$ , X=Cl, Br, I) for the best photocatalytic degradation efficiency of MC-LR[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 259: 410-416.
- [63] Ai Z, Wang J, Zhang L. Substrate-dependent photoreactivities of  $\text{BiOBr}$  nanoplates prepared at different pH values[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2015, 36(12): 2145-2154.
- [64] Zhang J, Chen X, Bai Y, et al. Boosting photocatalytic water splitting by tuning built-in electric field at phase junction[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(17): 10264-10272.
- [65] Hou J, Yang C, Wang Z, et al. In situ synthesis of  $\alpha$ - $\beta$  phase heterojunction on  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  nanowires with exceptional visible-light photocatalytic performance[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 142: 504-511.
- [66] Zhang X, Li C, Liang J, et al. Self-templated constructing of heterophase junction into hierarchical porous structure of semiconductors for promoting photogenerated charge separation[J]. *ChemCatChem*, 2020, 12(4): 1212-1219.

(编辑 宋官龙)