

崔玉民 李慧泉 编著

# 铋基光催化材料

BIJIGUANG CUIHUA CAILIAO

# $\text{Bi}_2\text{O}_3$



第1章 绪论 / 第2章 光催化反应原理 / 第3章 铋基光催化剂的制备方法

铋基耦合半导体光催化剂 / 第5章 金属掺杂铋基光催化剂

铋基光催化剂的应用



化学工业出版社

# 铋基光催化材料

## BIJIGUANG CUIHUA CAILIAO



化学工业出版社

· 北京 ·

铋基化合物因具有特殊的层状结构和适当大小的禁带宽度而引起光催化研究人员的注目。本书主要阐述了铋基光催化材料发展过程、光催化反应原理；铋基光催化剂制备方法；铋基耦合半导体光催化剂；金属掺杂铋基光催化剂以及铋基光催化剂的应用。

本书是作者根据多年从事光催化技术科研和教学经验，参考国内外该领域的众多科研论文及图书资料编写而成，系统总结了国内外铋基光催化材料的研究进展，既具有较高的理论参考价值，又有较为广泛的应用价值。本书既可作为科研部门相关专业的科研人员的学术研究参考，也可供高等院校相关专业师生作为教学用书或参考书。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

铋基光催化材料/崔玉民, 李慧泉编著. —北京: 化学工业出版社, 2015. 3

ISBN 978-7-122-22534-4

I. ①铋… II. ①崔…②李… III. ①铋基合金-光催化剂 IV. ①TQ426.99

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 293369 号

---

责任编辑: 仇志刚

装帧设计: 刘丽华

责任校对: 蒋宇

---

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装订: 三河市宇新装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张 9½ 字数 175 千字 2015 年 3 月北京第 1 版第 1 次印刷

---

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

---

定 价: 68.00 元

版权所有 违者必究

世界性的环境污染与生态破坏,使人们对全新无污染的清洁生产给予极大关注。当前人类对化学家们的要求,大致归结为:合理开发和利用能源;提供性能优异的新材料;保护环境。光催化技术是一种新兴高效节能现代绿色环保技术,光催化技术是在催化剂的作用下,利用光辐射将污染物分解为无毒或毒性较低物质的过程。在众多的光催化剂之中,  $\text{TiO}_2$  以其催化性能优良、化学性能稳定、安全无毒、无副作用、使用寿命长等优点而被广泛使用。研究光催化剂的另一条思路是寻找新型光催化剂。最近开发出很多新型光催化剂,如层状化合物与构筑型新型化合物等。其中 Bi 基化合物因具有特殊的层状结构和适当大小的禁带宽度而引人注目。早期研究中, Bi 元素作为金属离子对二氧化钛进行掺杂改性;后来发现许多 Bi 基化合物都具有光催化性能,如氧化铋、卤氧化铋、铋酸盐、钨酸铋、钼酸铋及其他一些比较复杂的 Bi 基化合物。其中最有代表性的是卤氧化铋系列化合物,它们因具有较高的光催化活性和稳定性,越来越受到人们的关注。当前,由于人们对饮用水中微污染有机物和空气中挥发性有机物等的关注,以及持久性污染物和内分泌干扰物概念的提出,具有潜在应用价值的光催化技术更加成为环境保护、化学合成和新材料等领域的研究热点。该技术具有结构简单、操作条件容易控制、氧化能力强、无二次污染等优点。

本著作第 1 章阐述了铋基光催化材料发展过程;第 2 章主要阐述光催化反应原理;第 3 章着重阐述铋基光催化剂制备方法;第 4 章讲述铋基耦合半导体光催化剂;第 5 章讲述金属掺杂铋基光催化剂;第 6 章讲述铋基光催化剂的应用。

本书是著者根据多年从事光催化技术科研和教学经验,参考国内外该领域相关资料编写而成。目前,国内关于铋基光催化方面的专著较少见,该著作既具有较高的理论参考价值,又有较为广泛的应用价值,它既可供科研部门相关专业的

科研人员作为学术研究参考，也可供高等院校相关专业师生作为教学用书或参考书。

由于著者的学识水平所限，书中难免有不当之处，还望读者给予批评指正！  
[本著作得到安徽省自然科学基金项目 (No. 1408085MB35)，安徽省高等学校省级自然科学研究重点项目 (No. KJ2014A191)，安徽省高校优秀青年人才基金重点项目 (No. 2013SQRL058ZD)，阜阳师范学院科技成果孵化基金项目 (No. 2013KJFH01)，阜阳师范学院校企合作实践教育基地 (2013SJJD05)，阜阳师范学院应用化学教学团队 (2013JXTD08)，安徽环境污染物降解与监测省级实验室建设经费共同资助]。

崔玉民，李慧泉

2014年8月于阜阳师范学院

<b>1</b>	<b>第 1 章</b>	<b>1</b>
	绪论	

<b>2</b>	<b>第 2 章</b>	<b>6</b>
	光催化反应原理	

2.1	光化学基本原理	6
2.1.1	光化学反应	6
2.1.2	电子跃迁	7
2.2	半导体光催化反应理论	9
2.2.1	半导体光催化的理论基础	9
2.2.2	光催化反应热力学分析	15
2.2.3	光催化反应动力学分析	16
2.2.4	铋基光催化材料光催化反应机理	19

<b>3</b>	<b>第 3 章</b>	<b>29</b>
	铋基光催化剂的制备方法	

3.1	单元铋基光催化剂制备方法	29
3.1.1	单元铋基光催化剂简介	29
3.1.2	单元铋基光催化剂合成方法	30
3.2	铋基二元金属化合物光催化剂制备方法	33
3.2.1	钛酸铋光催化剂制备方法	33
3.2.2	钨酸铋光催化剂制备方法	36
3.2.3	钒酸铋光催化剂制备方法	40
3.2.4	钼酸铋光催化剂制备方法	42
3.3	铋酸盐(V) 催化剂制备方法	45

3.4	卤氧化铋催化剂制备方法 .....	47
3.4.1	卤氧化铋简介 .....	47
3.4.2	制备方法 .....	48

## 4

### 第4章

#### 铋基耦合半导体光催化剂

61

4.1	半导体耦合类型 .....	62
4.1.1	半导体-半导体耦合 .....	62
4.1.2	半导体-绝缘体耦合 .....	63
4.2	铋基半导体耦合方法 .....	63
4.3	BiOX 的耦合体系 .....	64
4.3.1	氧化物-卤氧化铋耦合体系 .....	64
4.3.2	AgX-卤氧化铋耦合体系 .....	72
4.3.3	BiOX-BiOY (X, Y=Cl, Br, I) 体系 .....	74
4.3.4	卤氧化铋-其它化合物耦合体系 .....	75
4.4	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 的耦合体系 .....	81
4.5	其它铋基复合材料体系 .....	89
4.5.1	复合光催化剂 Bi <sub>x</sub> Cu <sub>y</sub> O <sub>z</sub> .....	89
4.5.2	复合光催化剂 Bi <sub>0.5</sub> Na <sub>0.5</sub> TiO <sub>3</sub> .....	90
4.5.3	WO <sub>3</sub> /Bi <sub>12</sub> SiO <sub>20</sub> 复合光催化剂 .....	93
4.5.4	Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> 耦合光催化剂 .....	94

## 5

### 第5章

#### 金属掺杂铋基光催化剂

102

5.1	沉积贵金属半导体光催化剂 .....	102
5.1.1	沉积贵金属光催化剂概述 .....	102
5.1.2	贵金属沉积在铋基光催化剂上 .....	104
5.2	金属离子掺杂铋基光催化剂 .....	105
5.2.1	金属离子掺杂光催化剂概述 .....	105
5.2.2	常见金属离子掺杂铋基光催化剂 .....	108

## 6

### 第6章

#### 铋基光催化剂的应用

127

6.1	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 光催化剂的应用 .....	127
-----	--	-----

6.2	氯氧化铋光催化剂的应用 .....	130
6.3	Bi(V) 光催化剂的应用 .....	132
6.4	钨酸铋光催化剂的应用 .....	135
6.5	钛酸铋光催化剂的应用 .....	136
6.6	钒酸铋光催化剂的应用 .....	137
6.7	钼酸铋光催化剂的应用 .....	140



---

# 第1章

## 绪论

---

近年来, 氧化铋 ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) 作为一种新型光催化剂备受关注<sup>[1]</sup>, 其常温下的禁带宽度为 2.8eV, 能被可见光激发。由于其光谱特性,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  可以矿化多种有机物, 在污水处理中具有重大意义<sup>[2,3]</sup>。 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  主要以  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  和  $\delta$  四种晶型存在, 其中  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  是单斜晶型,  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  是正方晶型, 而  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  和  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  都是立方晶型。 $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  是低温稳定相, 而  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  是高温稳定相, 其余两种晶型则是介稳状态晶型。 $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  可以通过在低温下反应直接合成, 但在煅烧温度较低的情况下,  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  可于  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  之前形成, 升高温度后  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  再转化成  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 。作为光催化剂, 由于  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  禁带宽度较窄, 能够吸收太阳光谱中的部分可见光, 因而对太阳能的利用率要强于一般的光催化剂。

研究光催化剂的另一条思路是寻找新型光催化剂。最近开发出很多新型光催化剂, 如层状化合物<sup>[4~7]</sup>与构筑型新型化合物<sup>[8]</sup>等。其中 Bi 基化合物因具有特殊的层状结构和适当大小的禁带宽度而引人注目。早期研究中, Bi 元素作为金属离子对二氧化钛进行掺杂改性<sup>[9,10]</sup>; 后来发现许多 Bi 基化合物都具有光催化性能, 如氧化铋<sup>[11]</sup>、卤氧化铋、铋酸盐<sup>[12,13]</sup>、钨酸铋<sup>[14]</sup>、钼酸铋<sup>[15]</sup>及其他一些比较复杂的 Bi 基化合物<sup>[16,17]</sup>。其中最有代表性的是卤氧化铋系列化合物, 它们因具有较高的光催化活性和稳定性, 越来越受到人们的关注。

卤氧化铋  $\text{BiOX}$  ( $X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) 是一类层状结构的半导体化合物,  $\text{BiOX}$  化合物因其优异的光催化性能引起了人们的关注<sup>[18,19]</sup>。 $\text{BiOCl}$ 、 $\text{BiOBr}$ 、 $\text{BiOI}$  是间接带隙半导体, 它们具有分层结构, 在光催化反应过程中, 有利于光生载流子-空穴和电子有效分离, 特别是  $\text{BiOBr}$  具有可见光辐照下光催化活性<sup>[20]</sup>。 $\text{BiOCl}$  的带隙能在 3.20~3.50eV 之间<sup>[21]</sup>,  $\text{BiOX}$  在紫外光下降解甲基橙具有良好的光催化活性, 其光催化活性与二氧化钛相当<sup>[22]</sup>。有文献报道  $\text{BiOBr}$  对于甲基橙、若丹明 B 及苯酚具有很强的吸附能力和优良的光催化降解活性<sup>[23]</sup>。Chang 等<sup>[24]</sup>采用  $\text{NaBiO}_3$  转化水解法制备了  $\text{BiOX}$  ( $X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) 系列粉末光催化剂,

并以 PCP-Na 为目标降解物考察了三种光催化剂在氙灯下的催化活性。研究还发现 BiOI 光催化活性与其微观结构,如晶相、粒子大小、形态有着极为密切的关系<sup>[25]</sup>。Zhu 等<sup>[26]</sup>以  $\text{BiCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  为原料,以乙二醇为溶剂,采用溶剂热法制备了微球状 BiOCl 粉末,在紫外光下对 RhB 具有良好的光催化降解活性。Wang 等<sup>[27]</sup>利用  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  和氢溴酸为原料,采用水解法合成 BiOBr,该催化剂降解 RhB 显示了较高的光催化活性,同时,他们还发现尽管 BiOBr 的带隙能 (2.92eV) 小于二氧化钛带隙能 (3.20eV),但是 BiOBr 光催化剂活性高,并与二氧化钛催化活性接近<sup>[28,29]</sup>。最近,Wang 等<sup>[30]</sup>以  $\text{BiBr}_3$  为原料,采用简单的水解法首次合成了 BiOBr 光催化剂,该法所制备的催化剂具有热处理温度低及光催化活性高等特点。接着,他们以甲基橙为污染物模型,在氙灯照射下研究了 BiOBr 的光催化性能,并与 P25- $\text{TiO}_2$  进行对比,结果表明,该方法合成的催化剂具有简单、廉价等优点,并具有广阔的工业化应用前景。最近,笔者课题组<sup>[31]</sup>采用简单的水热法合成了 BiOI 纳米微粒,以甲基橙、亚甲基蓝为模型化合物考察了 BiOI 在紫外及可见光条件下光催化降解甲基橙、亚甲基蓝的活性,结果表明该工艺制备的 BiOI 光催化活性高于  $\text{TiO}_2$  (P25),通过表征发现该催化剂 BiOI 比表面积为  $30.8\text{m}^2/\text{g}$ ,带隙能为 1.75eV,并且  $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\text{h}^+$ 、和  $\text{H}_2\text{O}_2$  活性物质在光催化降解过程中起主要作用。

研究表明,两种半导体耦合可以提高某一半导体的光催化量子效率<sup>[32,33]</sup>。因为通过半导体复合形成异质结,可以利用两种半导体能级结构的互补性,即两种半导体材料之间的能级差有效分离电荷,达到促进光生电子和空穴对分离、转移和传递的目的,从而可以抑制光生电子和空穴的复合<sup>[34,35]</sup>。到目前为止,研究了许多 BiOX 的耦合体系,比如  $\text{BiOI}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ <sup>[36]</sup>、 $\text{BiOCl}/\text{BiOBr}$ <sup>[33]</sup>、 $\text{BiOBr-g-C}_3\text{N}_4$ <sup>[34]</sup>、 $\text{Ag}/\text{AgBr}/\text{BiOBr}$ <sup>[37]</sup>、 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3/\text{BiOBr}$ <sup>[38]</sup> 和  $\text{BiOI}/\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ <sup>[39]</sup> 等已经报道比单独 BiOX 的催化剂具有更高光催化性能。例如,Jiang 等<sup>[40]</sup>报道  $\text{ZnO}/\text{BiOI}$  复合光催化剂的催化活性高于纯氧化锌和纯 BiOI,其提高光催化活性主要归因于这样一个事实:在 BiOI 与 ZnO 的截面形成异质结,使得光生电子-空穴对发生有效分离。2012 年,Cao 等<sup>[41]</sup>报道,  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BiOI}$  在可见光照射下 (大于 420nm) 降解甲基橙与纯 BiOI 相比具有优异的光催化活性,其光催化活性之所以增强,由于  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  与 BiOI 形成异质结,从而导致了光生载流子的有效分离,因此,  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BiOBr}$  的复合体系是增强光生载流子有效分离的理想体系,从而使其光催化活性得到提高。最近,笔者课题组<sup>[42]</sup>采用简单的水热工艺于 433K 合成了不同含量  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  的复合  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BiOBr}$  纳米催化剂,以甲基橙为模型污染物,在紫外及可见光下研究了  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BiOBr}$  光催化降解活性,并讨论了  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BiOBr}$  的光催化反应机理,  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BiOBr}$  的显著的紫外及可见光催化活性有望得到应用。

AgNbO<sub>3</sub>的禁带宽度  $E_g$  为 2.86eV, BiOX 的禁带宽度  $E_g$  为 1.75~3.50eV (BiOI: 1.75eV<sup>[31]</sup>, BiOBr: 2.74~2.95eV<sup>[33,34,37,38]</sup>, BiOCl: 3.20~3.50eV<sup>[21]</sup>)。之所以选择将 BiOX 与 AgNbO<sub>3</sub> 进行复合, 其一, BiOX 与 AgNbO<sub>3</sub> 间能形成异质结, 异质结可使 AgNbO<sub>3</sub> 中的光生电子-空穴对得到更有效的分离, 从而提高光催化活性<sup>[40,41]</sup>; 其二, BiOI 使 AgNbO<sub>3</sub> 的吸收边向长波方向移动, 拓展了光的吸收范围, 同样, AgNbO<sub>3</sub> 使 BiOCl 的吸收边向长波方向移动, 拓展了光的吸收范围, 因而提高光催化活性<sup>[42]</sup>。

## 参考文献

- [1] 田玉, 张壮壮, 朱小龙. 水热法制备  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米片及其光催化性能的研究 [J]. 江汉大学学报 (自然科学版), 2013, 41 (5): 44-47.
- [2] Chai S Y, Kim Y J, Jung M H, et al. Heterojunctioned BiOCl/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: a new visible light photocatalyst [J]. J Catal, 2009, 262 (1): 144-149.
- [3] Hameed A, Gombac V, Montini T, et al. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of NiO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites. Chem Phys Lett, 2009, 472 (4/5/6): 212-216.
- [4] Kudo A, Kato H, Nakagawa S. J. Phys. Chem. B, 2000, 104: 571-575.
- [5] Hwang D W, Kim HG, Kim J, et al. J. Catal., 2000, 193: 40-48.
- [6] Hoertz P G, Mallouk TE. Inorg. Chem., 2005, 44: 6828-6840.
- [7] Machida M, Mitsuyama T, Ikeue K. J. Phys. Chem. B, 2005, 109: 7801) 7806.
- [8] Zou Z G, Ye JH, Sayama K, et al. Nature, 2001, 414: 625) 627.
- [9] Xu XH, Wang M, Hou Y, et al. J. Mater. Sci. Lett., 2002, 21: 1655) 1656.
- [10] Rengaraj S, Li X Z, Tanner P A, et al. J. Mol. Catal. A-Chem., 2006, 247: 36) 43.
- [11] Gurunathan K. Int. J. Hydrogen Energy, 2004, 29: 933) 940.
- [12] Kako T, Zou Z G, Katagiri M, et al. Chem. Mater., 2007, 19: 198) 202.
- [13] Tang J W, Zou Z G, Ye J H, et al. J. Phys. Chem. C, 2007, 111: 12779) 12785.
- [14] Yu J G, Xiong J F, Cheng B, et al. J. Solid State Chem., 2005, 178: 1968) 1972.
- [15] Shimodaira Y, Kato H, Kobayashi H, et al. J. Phys. Chem. B, 2006, 110: 17790) 17797.
- [16] Zou Z G, Ye J H, Arakawa H. Chem. Mater., 2001, 13: 1765) 1769.
- [17] Muktha B, Priya MH, Madras G, et al. J. Phys. Chem. B, 2005, 109: 11442) 11449.
- [18] Ren K X, Zhang K, Liu J, Luo H D, Huang Y B, and Yu X B. Controllable Synthesis of Hollow/Flower-like BiOI Microspheres and Highly Efficient Adsorption and Photocatalytic Activity. Cryst. Eng. Comm., 2012, 14: 4384-4390.
- [19] Li Y Y, Wang J S, Yao H C, Dang L Y, and Li Z J. Efficient Decomposition of Organic Compounds and Reaction Mechanism with BiOI Photocatalyst under Visible Light Irradiation. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2011, 334: 116-122.
- [20] Xiao P P, Zhu L L, Zhu Y C, Qian Y T. Selective Hydrothermal Synthesis of BiOBr Microflowers and Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Shuttles with Concave Surfaces. J. Solid. State. Chem, 2011, 184: 1459-1466.

- [21] Pare B, Sarwan B, Jonnalagadda S B. Photocatalytic Mineralization Study of Malachite Green on the Surface of Mn-Doped BiOCl Activated by Visible Light under Ambient Condition. *Appl. Surf. Sci.*, 2011, 258: 247-253.
- [22] Zhang X, Ai Z H, Jia F, Zhang L Z. Generalized One-Pot Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity of Hierarchical BiOX (X = Cl, Br, I) Nanoplate Microspheres. *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112: 747-753.
- [23] Zhang L, Cao X F, Chen X T, Xue Z L. BiOBr Hierarchical Microspheres: Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis, Strong Adsorption and Excellent Photocatalytic Properties. *J. Colloid. Interface. Sci.*, 2011, 354: 630-636.
- [24] Chang X F, Huang J, Cheng C, Sui Q, Sha W, Ji G B, Deng S B, and Yu G. BiOX (X=Cl, Br, I) Photocatalysts Prepared Using NaBiO<sub>3</sub> as the Bi Source: Characterization and Catalytic Performance. *Catalysis Commun.*, 2010, 11: 460-464.
- [25] Yu C L, Fan C F, Yu J C., Zhou W Q, and Yang K. Preparation of Bismuth Oxyiodide-sand Oxides and Their Photooxidation Characteristic under Visible/UV Light Irradiation. *Mater. Res. Bull.*, 2011, 46, 140-146.
- [26] Zhu L P, Liao G H, Bing N C, Wang L L, Yang Y, and Xie H Y. Self-Assembled 3D BiOCl Hierarchitectures: Tunable Synthesis and Characterization. *Cryst. Eng. Comm.*, 2010, 12: 3791-3796.
- [27] An H Z, Du Y, Wang T M, Wang C, Hao W C, and Zhang J Y. Photocatalytic Properties of BiOX (X=Cl, Br, and I). *Rare Met*, 2008, 27: 243-250.
- [28] Feng Y C, Li L, Li J W, Wang J F, and Liu L. Synthesis of Mesoporous BiOBr 3D Microspheres and Their Photodecomposition for Toluene. *J. Hazard. Mater.*, 2011, 192: 538-544.
- [29] Xu J, Meng W, Zhang Y, Li L, and Guo C S. Photocatalytic Degradation of Tetrabromobiphenol a by Mesoporous BiOBr: Efficacy, Products and Pathway. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2011, 107: 355-362.
- [30] Wang Y, Shi Z Q, Fan C M, Wang X W, Hao X G, and Chi Y Q. Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Properties of BiOBr Catalyst. *Journal of Solid State Chemistry*, 2013, 199: 224-229.
- [31] Li H Q, Jia Q F, Cui Y M, Fan S H. Photocatalytic Properties of BiOI Synthesized by a Simple Hydrothermal Process. *Materials Letters*, 2013, 107: 262-264.
- [32] Li H Q, Cui Y M, Hong W S, Hua L, and Tao D L. Dongliang. Photodegradation of Methyl Orange by BiOI-Sensitized TiO<sub>2</sub>. *Rare Metals*, 2012, 31 (6): 604-610.
- [33] Zhang J, Xia J X, Yin S, Li H M, Xu H, He M Q, Huang L Y, and Zhang Q. Improvement of Visible Light Photocatalytic Activity over Flower-like BiOCl/BiOBr Microspheres Synthesized by Reactable Ionic Liquids. *Colloids Surf. A*, 2013, 420: 89-95.
- [34] Ye L Q, Liu J Y, Jiang Z, Peng T Y, and Zan L. Facets Coupling of BiOBr-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Composite Photocatalyst for Enhanced Visible-Light-Driven Photocatalytic Activity. *Appl. Catal. B*, 2013, 142-143: 1-7.
- [35] Li H Q, Cui Y M, Wu X C, Hua L, and Hong W S. Structure and Properties of BiOI/

- TiO<sub>2</sub> (A) Photocatalysts with Different Bi/Ti Molar Ratios. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 2012, 28 (8), 1985-1991.
- [36] Li H Q, Cui Y M, Hong W S. High Photocatalytic Performance of BiOI/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> toward Toluene and Reactive Brilliant Red. *Applied Surface Science*, 2013, 264: 581-588.
- [37] L Q Ye, J Y Liu, C Q Gong, L H Tian, T Y Peng, and L Zan. Two Different Roles of Metallic Ag on Ag/AgX/BiOX (X=Cl, Br) Visible Light Photocatalysts: Surface Plasmon Resonance and Z-Scheme Bridge. *ACS. Catal.* 2012, 2: 1677-1683.
- [38] J Cao, X Li, H L Lin, B Y Xu, and S F Chen. Surface Acid Etching of (BiO)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> to Construct (BiO)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/BiOX (X = Cl, Br, I) Heterostructure for Methyl Orange Removal under Visible Light. *Appl. Surf. Sci.*, 2013, 266: 294-299.
- [39] Li H Q, Cui Y M, Hong W S, Xu B L. Enhanced Photocatalytic Activities of BiOI/ZnSn(OH)<sub>6</sub> Composites towards the Degradation of Phenol and Photocatalytic H<sub>2</sub> Production. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 228: 1110-1120.
- [40] Jiang J, Zhang X, Sun P B, Zhang L Z. ZnO/BiOI Heterostructures: Photoinduced Charge-Transfer Property and Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity. *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115: 20555-20564.
- [41] Cao J, Xu B Y, Lin H L, Luo B D, and Chen S F. Novel Heterostructured Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/BiOI Photocatalyst: Facile Preparation, Characterization and Visible Light Photocatalytic Performance. *Dalton Trans*, 2012, 41: 11482-11490.
- [42] Cui Y M, Jia Q F, Li H Q, Han J Y, Zhu L J, Li S G, Zou Y, and Yang J. Photocatalytic Activities of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/BiOBr Nanocomposites Synthesized by a Facile Hydrothermal Process. *Applied Surface Science*, 2014, 290: 233-239.

# 第2章

## 光催化反应原理

2.1 光化学基本原理

2.2 半导体光催化反应理论

半导体光催化反应是指半导体材料吸收外界辐射光能激发产生导带电子( $e^-$ )和价带空穴( $h^+$ ),进而与吸附在催化剂表面上的物质发生一系列化学反应的过程。由于半导体光催化反应牵涉光化学、半导体催化原理,因而在讲述半导体光催化反应原理之前,首先要介绍光化学原理、半导体催化原理等基本知识。

### 2.1 光化学基本原理

#### 2.1.1 光化学反应

第一个光化学定律——只有被吸收的光才对光化学过程是有效的,这是19世纪由Grotthus和Draper总结的第一个光化学定律。

光化学反应过程<sup>[1]</sup>:分子、原子、自由电子或离子吸收光子而发生的化学反应。化学物种吸收光量子后可产生光化学反应的初级过程和次级过程。

初级过程包括化学物种吸收光量子形成激发态物种,其基本步骤为:



式中: $A^*$ 为物种A的激发态; $h\nu$ 为光量子。

随后,激发态 $A^*$ 可能发生如下几种反应:





式(2-1)为辐射跃迁,即激发态物种通过辐射荧光或磷光而失活。式(2-2)为无辐射跃迁,亦即碰撞失活。激发态物种通过与其他分子M碰撞,将能量传递给M,本身又回到基态。以上两种过程均为光物理过程。式(2-3)为光离解,即激发态物种离解成为两个或两个以上新物种。式(2-4)为A\*与其他分子反应生成新的物种。这两种过程均为光化学过程。

次级过程是指在初级过程中反应物、生成物之间进一步发生的反应。如氯化氢的光化学反应过程:



式(2-5)为初级过程。式(2-6)为初级过程产生的H与HCl反应。式(2-7)为初级过程产生的Cl之间的反应,该反应必须有其他物种(如O<sub>2</sub>或N<sub>2</sub>等)存在下才能发生,式中用M表示。式(2-6)和式(2-7)均属次级过程,这些过程大都是放热反应。

根据光化学第一定律,首先,只有当激发态分子的能量足够使分子内的化学键断裂时,亦即光子的能量大于化学键能时,才能引起光离解反应。其次,为使分子产生有效的光化学反应,光还必须被所作用的分子吸收,即分子对某种特定波长的光要有特征吸收光谱,才能产生光化学反应。

光化当量定律:一个分子吸收一个光子而被活化,或者说分子吸收光的过程是单光子过程。它也被称为Einstein定律。这个定律基础是电子激发态分子的寿命很短,≤10<sup>-8</sup>s,在这样短的时间内,辐射强度比较弱的情况下,再吸收第二个光子的几率很小。当然若光很强,如高通量光子流的激光,即使在如此短的时间内,也可以产生多光子吸收现象,这时Einstein定律就不适用了。

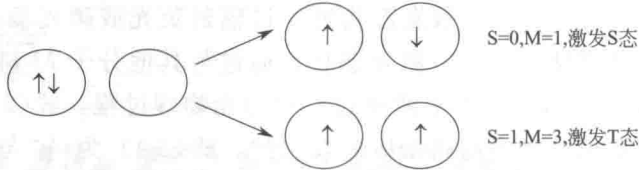
## 2.1.2 电子跃迁

分子吸收光子,电子跃迁至高能态,产生电子激发态分子。现在需要知道的是,电子被激发至何能态以及激发态分子的能量是多少。

电子跃迁时分子的重度M(multiplicity)起重要作用,按定义:M=2S+1,S为分子中电子的总自旋量子数,M代表分子中电子的总自旋角动量在z方向上的分量的可能值。如果分子中电子自旋都是成对的,S=0,因此,M=1,这种状态被称为单线态(singlet state)或S态。对大多数分子(O<sub>2</sub>及S<sub>2</sub>例外),特别是对绝大多数的有机化合物分子而言,基态分子中电子自旋是成对的,因此分

子的基态大多数为单线态或 S 态（以  $S_0$  表示之）。

在考虑电子跃迁时，我们只考虑激发时涉及的那一对电子，假设其它电子状态在激发时不变，这样就将出现两种可能的情况<sup>[2,3]</sup>：



如果被激发至空轨道的电子的自旋与原先在基态轨道的方向相同，则激发态的  $S=0$ ， $M=1$ ，此种电子激发态仍属 S 态，按其能量的高低可以  $S_1$ ， $S_2$ ， $\dots$  表示之。如果受激电子的自旋方向与原在基态的相反，产生了在两个轨道中的自旋方向平行的两个电子，则  $S=1$ ， $M=3$ ，此种态被称作三线态（triplet state）。因为在磁场中，分子中电子的总自旋角动量在磁场方向可以有三个不同值的分量，因此，三线态是三度简并的态，以 T 表示，按能量高低可有  $T_1$ ， $T_2$ ， $\dots$ ，等激发 T 态。

由于在三线态中，两个处于不同轨道的电子的自旋平行，两个电子轨道在空间的交盖较少，电子的平均间距变长，因而相互排斥的作用降低，所以 T 态的能量总比相应的 S 态为低（图 2-1）。

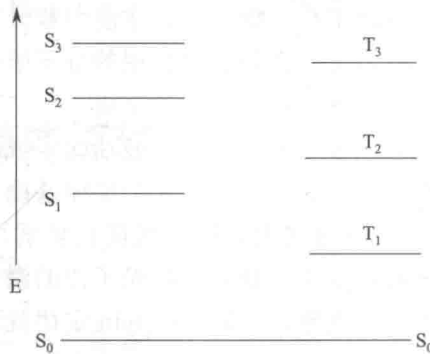


图 2-1 电子跃迁能级图

电子跃迁光谱的谱带的位置决定于电子在  $n$  和  $m$  两态间跃迁的能量差，即  $\Delta E = E_m - E_n$ ， $m > n$  而谱带的强度则与许多因素有关。

光谱带的强度不同是由于电子的跃迁几率不同。高强度谱带有大的跃迁几率，这种跃迁被称为是允许的（allowed）；强度弱的谱带的跃迁几率小，这种跃迁被称为是禁阻的（forbidden）。

和其它光谱一样，在电子光谱中从理论和实验结果可以得出一些选择定则（selection rules），它告知何种跃迁是禁阻的，何者为允许的。



## 2.2 半导体光催化反应理论

### 2.2.1 半导体光催化的理论基础

#### (1) 半导体能带及其受光辐射时电荷分离

$\text{TiO}_2$ 之所以能作为高活性的半导体光催化剂，是由其本身性质所决定的<sup>[9]</sup>。半导体的能带是不叠加的，各能带分开，被价电子占有的能带称为价带（VB），它的最高能级即价带缘，其相邻的那条较高能带处于激发态，称为导带（CB），导带最低能级即为导带缘。价带缘与导带缘之间有一能量间隙为  $E_g$ （ $\text{TiO}_2$ 的  $E_g=3.2\text{eV}$ ）的禁带（如图 2-2 所示）。

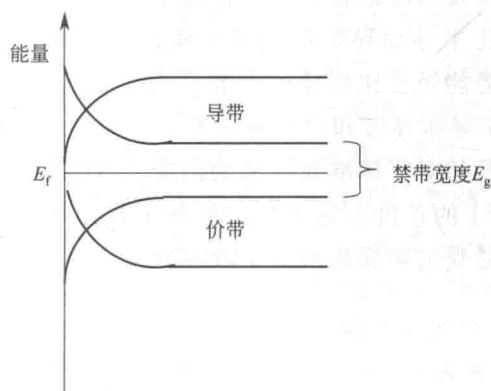


图 2-2 半导体表面电荷与能带弯曲

当半导体光催化剂（如  $\text{TiO}_2$  等）受到能量大于禁带宽度（ $E_g$ ）的光照射时，其价带上的电子（ $e^-$ ）受到激发，越过禁带进入导带，在价带留下带正电的空穴（ $h^+$ ）。光生空穴具有强氧化性，光生电子具有强还原性，二者可形成氧化还原体系。当光生电子-空穴对在离半导体表面足够近时，载流子向表面移动到达表面，活泼的空穴、电子都有能力氧化和还原吸附在表面上的物质。当半导体表面吸附杂质电荷时，表面附近的能带弯曲，相当于费米能级（ $E_f$ ）移动，从而影响半导体催化剂性能，如上图 2-2 所示。同时，存在电子与空穴的复合，所以，只有抑制电子与空穴的复合，才能提高光催化效率。通过浮获剂可抑制其复合，光致电子的浮获剂是溶解  $\text{O}_2$ ，光致空穴的浮获剂是  $\text{OH}^-$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。受光照时半导体电子和空穴的变化见图 2-3 所示<sup>[5]</sup>。

#### (2) 常见半导体光催化剂能级

半导体光催化剂进行光诱导所产生的电子向吸附在其表面物中转移的能力取