

纳米 Bi_2O_3 光催化降解有机物研究进展

黄生田, 肖正华, 钟俊波, 李建章

(四川理工学院化学与制药工程学院, 四川 自贡 643000)

摘 要: Bi_2O_3 具有较强的可见光催化活性被广泛用于有机物的光催化降解研究。综述了 Bi_2O_3 的光催化性能、存在的主要问题以及解决方法。 Bi_2O_3 基复合光催化剂、金属掺杂以及量子点修饰可以进一步增强 Bi_2O_3 的光催化活性和抗光腐蚀性,适当的金属掺杂能增强 Bi_2O_3 催化剂的结构稳定性。

关键词: 纳米材料;光催化;降解; Bi_2O_3 ;有机物

中图分类号: X791

文献标志码: A

近年来,由于我国化学工业的快速发展、农业生产有机农药滥用、城市生活污水的大量排放,我国水体有机物污染日趋严重,各种有机物污染事件屡见报端,如江苏镇江苯酚污染、松花江苯泄露和山西苯胺泄漏。这些污染给当地生态、经济发展和人民生活带来极大地影响。许多有机污染物毒性大、难降解,即使浓度很低也容易引起动物及人类致癌、致畸、雌性化、雄性(男性)精子数减少等。有效的控制、消除水中有毒难降解有机污染物是关系我国人民健康、经济持续发展和国家环境安全的重大问题,亟待解决。在水体有机污染物处理技术中,光催化技术由于其独有的优点而备受青睐,光催化技术是解决环境问题的首选技术。在众多光催化剂中,纳米 TiO_2 得到了广泛研究。但是纳米 TiO_2 因能带宽度较宽,只能吸收利用太阳光中部分紫外光,限制了其实际应用。虽然人们采用了包括对 TiO_2 掺杂在内的多种方法改进 TiO_2 对可见光的响应,但仍存在光催化剂效率低等问题。为此,研究非 TiO_2 基半导体可见光光催化体系已经成为光催化领域新的研究热点之一^[1-2],其中纳米 Bi_2O_3 引起了人们的重视。

1 Bi_2O_3 可见光催化性能

Bi_2O_3 因带隙能可调性、高性能氧离子电导以及具

有多种晶型等特性^[3]被广泛应用于光学薄膜、光伏电池、燃料电池、化学传感器以及催化等领域^[4]。2004年, Tang J 等首次报道了含铋氧化物 CaBi_2O_4 作为可见光催化剂催化降解乙醛及亚甲基蓝^[5]。2006年, $\alpha - \text{Bi}_2\text{O}_3$ 被用于可见光催化降解甲基橙的研究^[6]。 Bi_2O_3 带隙能位于 $2.1 \sim 3.96 \text{ eV}$ ^[7-9], 纳米 $\alpha - \text{Bi}_2\text{O}_3$ 和 $\beta - \text{Bi}_2\text{O}_3$ 能带宽度分别为 2.85 eV 和 2.58 eV ^[10-11], 这种低带隙能有利于增强对可见光的吸收和利用。由于 Bi (III) 的 $6s^2$ 孤对电子使 Bi_2O_3 (Bi-O 键) 具有较强的极化作用和变形性,有利于光生电子-空穴对的生成及载流子迁移^[12]。基于此, Bi_2O_3 被认为是一种极具应用潜力的可见光催化剂。研究表明,在 $\alpha - \text{Bi}_2\text{O}_3$ 存在条件下,可见光照射 2 小时 4-氯苯酚降解率达 95%, 其催化性能高于同条件下的碳掺杂 TiO_2 ^[13]。Huang B 研究发现, $\alpha - \text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\beta - \text{Bi}_2\text{O}_3$ 和 $\delta - \text{Bi}_2\text{O}_3$ 光催化甲基橙及 4-氯苯酚降解效率远高于氮掺杂 TiO_2 , 催化活性顺序为 $\delta - \text{Bi}_2\text{O}_3 < \alpha - \text{Bi}_2\text{O}_3 < \beta - \text{Bi}_2\text{O}_3$, 且与 $\alpha - \text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\beta - \text{Bi}_2\text{O}_3$ 和 $\delta - \text{Bi}_2\text{O}_3$ 能带宽度有关^[14]。改变 Bi_2O_3 形貌可以有效提高光催化性能。Wang W 等引入 NH_4VO_3 为模板制备出高活性多层级花状 Bi_2O_3 , 其可见光催化降解罗丹明效率为市售 Bi_2O_3 的 6~10 倍^[15]。 Bi_2O_3 纳米线也表现出高催化性能,其可见光降解罗丹明 B 效率远

收稿日期:2011-04-30

基金项目:绿色催化四川省高校重点实验室项目(LYJ1202);四川理工学院校级培育项目(2011PY04;2012PY05)

作者简介:黄生田(1972-),男,四川大竹人,副教授,博士,主要从事光谱分析及光催化方面的研究,(E-mail) sth499@163.com

高于 P25TiO_2 ^[16]。高结晶度可以提高光催化剂活性^[17-18]。

尽管 Bi_2O_3 作为可见光催化剂催化性能突出,但也存在结构不稳定性及易发生光腐蚀等缺陷。 Bi_2O_3 具有 α 、 β 、 δ 、 γ 、 ω 和 ε 等多种晶相^[19-20],其中,稳定态有 $\alpha - \text{Bi}_2\text{O}_3$,亚稳态有 $\beta - \text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\delta - \text{Bi}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma - \text{Bi}_2\text{O}_3$ 等。不同晶相的 Bi_2O_3 在一定温度下可以相互转化,如亚稳态 $\beta - \text{Bi}_2\text{O}_3$ 在低温条件下容易转变为 $\alpha - \text{Bi}_2\text{O}_3$,在高温时易转变成 $\delta - \text{Bi}_2\text{O}_3$ ^[21]。有研究表明,即使在常温情况下, $\beta - \text{Bi}_2\text{O}_3$ 光催化降解有机物过程中,大部分亚稳态 $\beta - \text{Bi}_2\text{O}_3$ 转变成为热力学更稳定的 $\alpha - \text{Bi}_2\text{O}_3$,这种相转变速度相当快,仅一次光催化过程中大部分 $\beta - \text{Bi}_2\text{O}_3$ 转变为 $\alpha - \text{Bi}_2\text{O}_3$,其表面有少量 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ ^[22],从而显著地降低了光催化剂活性^[14],极大地限制了 $\beta - \text{Bi}_2\text{O}_3$ 等亚稳态氧化铋的研究及应用。 Bi_2O_3 具有易发生光腐蚀的缺点^[13,21,23-24]。常温常压下, $\alpha - \text{Bi}_2\text{O}_3$ 与 CO_2 气体反应慢,放置 6 个月以上,仅有少部分转化成 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$,但在水溶液中该反应明显加快,2 小时后可以观察到有 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 的生成。特别地,在光催化反应体系中由于有机物的逐渐矿化, CO_2 浓度随之增加, $\alpha - \text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\beta - \text{Bi}_2\text{O}_3$ 逐渐转变为 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$,使 Bi_2O_3 使用寿命偏短和催化活性不稳定。

2 Bi_2O_3 光催化剂改性

2.1 Bi_2O_3 基复合光催化剂

为了进一步提高 Bi_2O_3 可见光催化活性,通过 Bi_2O_3 与其它光催化剂复合利用能带位置的差异可抑制电子-空穴的快速复合,调控对光的响应,提高催化效率及其抗光腐蚀能力。Fu D 对比研究了 Bi_2O_3 、 TiO_2 及 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合膜光催化剂的催化活性^[25],实验结果发现: $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 在太阳光照情况下降解偶氮染料 X-3B 表观速率大于 Bi_2O_3 和 TiO_2 ,在循环使用 6 次后, $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 光催化活性仅微弱降低,具有较强的抗光腐蚀能力。其机理研究表明: $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合光催化剂中, Bi_2O_3 产生的光生空穴传递到 TiO_2 价带上,抑制了电子-空穴的复合速率,提高了光催化活性。 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合有序介孔材料也表现出高催化活性和较强抗光腐蚀能力^[26]。共沉淀法获得的 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 复合物表现出比单独的 Ag_2O 和 Bi_2O_3 更高的光催化活性,可见光照射 2 小时后, $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ (3:1) 复合物催化降解甲基橙达 78%。 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 复合物光催化降解后甲基橙前后的 XRD 和 SEM 研究表明,该复合物晶相和形貌均表现出

一定程度的稳定性。 Bi_2O_3 基复合物发生光腐蚀的原因之一是 Bi_2O_3 与光催化降解有机物过程中产生的 CO_2 反应生成 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$,而且光催化降解有机物越多,催化活性降低越明显^[27]。目前研究过的复合光催化剂有 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_{4-x}$ ^[28]、 $\text{CeO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ ^[29]、 $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ ^[30]、 $\text{BiOI}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ ^[31]、 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BaTiO}_3$ ^[32-33]、 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ^[34-35]、 $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ ^[36]、 $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{WO}_6$ ^[37] 和 $\text{NiO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$ ^[38] 等,研究结果表明复合光催化剂比单一光 Bi_2O_3 催化剂有更优异的光催化活性,同时其抗光腐蚀能力也进一步提高。

2.2 掺杂 Bi_2O_3 光催化剂

掺杂是提高半导体催化剂活性的重要手段。通过金属掺杂使掺杂离子成为电子捕获中心,抑制 Bi_2O_3 电子-空穴的快速复合,增加电子-空穴的分离效应。Xie J M^[39] 等用沉淀法制备了 V^{5+} 、 Pb^{2+} 、 Ag^+ 和 Co^{2+} 掺杂的 Bi_2O_3 用于罗丹明 B 的光催化脱色,活性结果显示 $\text{V}/\text{Bi}_2\text{O}_3 > \text{Pb}/\text{Bi}_2\text{O}_3 > \text{Ag}/\text{Bi}_2\text{O}_3 > \text{Co}/\text{Bi}_2\text{O}_3 > \text{Bi}_2\text{O}_3$ 。Wu^[40] 等用溶胶-凝胶法制备了 Fe^{3+} 掺杂的 Bi_2O_3 膜,结果表明掺杂 Fe^{3+} 降低了晶粒尺寸和能带宽度,当 Fe/Bi (原子比) = 3/100 时,光照 15 分钟复合膜对罗丹明 B 的去除率为 98%,比纯 Bi_2O_3 膜高 40%。 Fe^{3+} 掺杂的 Bi_2O_3 复合膜高的光催化活性主要归因于增加的比表面对光的响应增强。Anandan S^[41] 等利用微波照射制备了 Au 掺杂的 Bi_2O_3 ,实验条件下 $\text{Au}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 显示出较高的活性,这主要是掺杂的 Au 抑制了电子-空穴的复合。 Sm^{3+} 掺杂的 Bi_2O_3 ^[42] ($\text{Sm}/\text{Bi}_2\text{O}_3$) 比 Bi_2O_3 具有更低的带隙能和可见光吸收。用于苯酚的光催化降解 $\text{Sm}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 光催化活性好。值得注意的是,该催化剂在循环使用 6 次后,其光催化活性仅略有降低,XRD 表征结果显示 $\text{Sm}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 结构稳定且表面无碳酸盐的生成,IR 光谱表明 $\text{Sm}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 表面仅有少量碳酸盐的生成。适当的金属掺杂可以显著提高 Bi_2O_3 可见光催化活性,还可在一定程度上有效防止 Bi_2O_3 与 CO_2 反应生成 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 。更有兴趣的是:适当的掺杂能使亚稳态 $\beta - \text{Bi}_2\text{O}_3$ 在光催化过程中相当稳定。尽管 $\beta - \text{Bi}_2\text{O}_3$ 在常温条件下不稳定,但某些金属或非金属掺杂的 $\beta - \text{Bi}_2\text{O}_3$ 却能稳定存在^[20,43-44]。Wang Y^[22] 等采用水热方法制备了非金属 Ti^{4+} 掺杂的 $\beta - \text{Bi}_2\text{O}_3$ 用于靛蓝胭脂红、罗丹明 B 和亚甲基蓝的光催化降解,结果显示 Ti^{4+} 掺杂的 $\beta - \text{Bi}_2\text{O}_3$ 在光催化反应中结构相当稳定,经过 10 次循环后, Ti^{4+} 掺杂的 $\beta - \text{Bi}_2\text{O}_3$ 中也没发现有 $\alpha - \text{Bi}_2\text{O}_3$ 的生成, $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 随着循环次数的增加而增加。这归因于在 Bi_2O_3 晶格中 Ti^{4+} 替代了部分 Bi^{3+} ,使

Ti⁴⁺离子附近的 β -Bi₂O₃晶格发生变型并改变了Bi-O键长,这一研究表明:掺杂是制备稳定、高活性 β -Bi₂O₃光催化剂一种重要的手段。其它金属如La³⁺、Dy³⁺和Rh³⁺掺杂的Bi₂O₃均表现出增强的催化活性^[45-47]。但是掺杂Bi₂O₃基光催化剂稳定性、光腐蚀性及其内在因素还有待进一步研究。掺杂元素的理化性质(外层电子排布、半径和电负性等)对掺杂Bi₂O₃的催化活性、稳定性的关系有待更系统的研究。掺杂元素对Bi₂O₃修饰作用中电子效应和几何效应以及对结构稳定性的调控机制研究较少,对Bi₂O₃失活过程中构效关系没有详细研究。非金属(N、C、S)掺杂的TiO₂显示出了较高的可见光催化活性^[48-50],但对Bi₂O₃而言,非金属掺杂是否可以降低其带隙能、增强可见光的响应,能否增强Bi₂O₃结构稳定性等系列问题研究较少。

2.3 表面修饰Bi₂O₃量子点光催化剂

量子点是一种由半导体材料组成的,尺寸在1~100 nm之间的纳米晶体^[51]。量子点的一个显著特征是具有大的比表面积。粒子的尺寸越小,比表面积越大,表面原子数增多,表面原子配位不足,产生大量的悬挂键和不饱和键,出现许多活性中心。Zhang H等^[52]制备了巯基乙酸修饰的水溶性的Bi₂O₃量子点,该量子点在光催化降解甲基橙时,表现出许多优良的性能:一是由于Bi₂O₃量子点粒径小,结晶度高,水溶性好而显著提高了其光催化活性,30分钟内甲基橙去除率可达80%以上;二是pH影响小,在pH 3~11的较宽范围内,Bi₂O₃量子点均具有高活性;三是Bi₂O₃量子点循环使用4次后,其光催化活性未见下降,表明该量子点具有相当的稳定性和分散性,能有效的阻碍降解产物(包括CO₂)在Bi₂O₃量子点的吸附和反应,也有效的阻碍了量子点自身的聚集。因此,Bi₂O₃“量子点化”是提高其催化活性、增强抗光腐蚀能力的重要方式。

3 结束语

综上所述,Bi₂O₃光催化剂是一种重要的可见光催化剂,具有优良的光催化活性并兼具结构稳定性差、易发生光腐蚀等缺点。因此,解决Bi₂O₃光催化剂的结构稳定性差、易发生光腐蚀以及进一步提高其可见光催化活性等问题仍然是Bi₂O₃光催化剂面临的主要任务。

参考文献:

[1] Kim H G,Hwang D W,Lee J S.An undoped,single-phase oxide photocatalyst working under visible light[J].J. Am. Chem. Soc,2004,126:8912-8913.

[2] Wang Y,Meng Y,Ding H,et al.A highly efficient visible-light-activated photocatalyst based on bismuth-and sulfur-codoped TiO₂[J].J. Phys. Chem. C,2008,112:6620-6626.

[3] Harwig H A,Gerards A G.Electrical properties of the α , β , γ ,and δ phases of bismuth sesquioxide [J]. J. Solid State Chem,1978,26:265-274.

[4] Zhuykov S.'In situ' diagnostics of solid electrolyte sensors measuring oxygen activity in melts by a developed impedance method[J].Meas. Sci. Technol,2006,17:1570-1578.

[5] Tang J,Zou Z,Ye J.Efficient photocatalytic decomposition of organic contaminants over CaBi₂O₄ under visible-light irradiation [J]. Angew. Chem, Int. Ed,2004,43:4463-4466.

[6] Zhang L,Wang W,Yang J,et al.Sonochemical synthesis of nanocrystallite Bi₂O₃ as a visible-light-driven photocatalyst[J].Appl. Catal,A,2006,308:105-110.

[7] Leontie L,Caraman M,Delibas M.Optical properties of bismuth trioxide thin films[J].Mater. Res. Bull,2001,36:1629-1637.

[8] Moniz S J,Blackman C S,Carmalt C J,et al.MOCVD of crystalline Bi₂O₃ thin films using a single-source bismuth alkoxide precursor and their use in photodegradation of water[J].J. Mater. Chem,2010,20:7881-7886.

[9] Walsh A,Watson G W,Payne D J,et al.Electronic structure of the α and δ phases of Bi₂O₃:A combined ab initio and x-ray spectroscopy study[J].Phys Rev B,2006,73:235104.

[10] Abdul H,Tiziano M,Valentina G,et al. Surface phases and photocatalytic activity correlation of Bi₂O₃/Bi₂O_{4-x} nanocomposite [J]. J. Am. Chem. Soc,2008,130:9658-9659.

[11] Xu J J,Ao Y H,Fu D G,et al.Synthesis of Bi₂O₃-TiO₂ composite film with high-photocatalytic activity under sunlight irradiation[J]. Appl. Surf. Sci,2008,255:2365-2369.

[12] Lin X,Huang F,Wang W,et al.Photocatalytic activity of Bi₂₄Ga₂O₃₉ for degrading methylene blue[J].Scr. Mater, 2007,56:189-192.

[13] Eberl J,Kisch H. Visible light photo-oxidations in the presence of α -Bi₂O₃ [J]. Photochem. Photobiol. Sci, 2008,7:1400-1406.

[14] Cheng H,Huang B,Lu J,et al.Synergistic effect of crystal and electronic structures on the visible-light-driven

- photocatalytic performances of Bi_2O_3 polymorphs [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, 12: 15468-15475.
- [15] Zhou L, Wang W, Xu H, et al. Bi_2O_3 Hierarchical nanostructures: Controllable synthesis, growth mechanism, and their application in photocatalysis [J]. *Chem. Eur. J.*, 2009, 15: 1776-1782.
- [16] Wu C, Shen L, Huang Q, et al. Hydrothermal synthesis and characterization of Bi_2O_3 nanowires [J]. *Mater. Lett.*, 2011, 65: 1134-1136.
- [17] Shibata H, Ogura T, Mukai T, et al. Direct synthesis of mesoporous titania particles having a crystalline wall [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127: 16396-16397.
- [18] Zhang L, Wang W, Yang J, et al. Sonochemical synthesis of nanocrystallite Bi_2O_3 as a visible-light-driven photocatalyst [J]. *Appl. Catal., A*, 2006, 308: 105-110.
- [19] Shuk P, Wiemhofer H D, Guth U, et al. Oxide ion conducting solid electrolytes based on Bi_2O_3 [J]. *Solid State Ionics*, 1996, 89: 179-196.
- [20] Drache M, Roussel P, Wignacourt J P. Structures and oxide in Bi-Ln-O materials: Heritage of Bi_2O_3 [J]. *Chem. Rev.*, 2007, 107: 80-86.
- [21] Mehring M. From molecules to bismuth oxide-based materials: Potential homo- and heterometallic precursors and model compounds [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2007, 251: 974-1006.
- [22] Wang Y, Wen Y Y, Ding H M, et al. Improved structural stability of titanium-doped $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ during visible-light-activated photocatalytic processes [J]. *J. Mater. Sci.*, 2010, 45: 1385-1392.
- [23] Fruth V, Ianculescu A, Berger D, et al. Synthesis, structure and properties of doped Bi_2O_3 [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2006, 26: 3011-3016.
- [24] Huang L, Li G, Yan T, et al. Uncovering the structural stabilities of the functional bismuth containing oxides: a case study of $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ nanoparticles in aqueous solutions [J]. *New J. Chem.*, 2011, 35: 197-203.
- [25] Xu J J, Ao Y H, Fu D G, et al. Synthesis of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ composite film with high - photocatalytic activity under sunlight irradiation [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2008, 255: 2365-2369.
- [26] Bian Z F, Zhu J, Wang S H, et al. Self-assembly of active $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ visible photocatalyst with ordered mesoporous structure and highly crystallized anatase [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112: 6258-6262.
- [27] Li C, Zhang J, Yang J, et al. Methods to improve the photocatalytic activity of immobilized $\text{ZnO}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ composite [J]. *Appl. Catal., A: Gen.*, 2011, 402: 80-86.
- [28] Abdul H, Tiziano M, Valentina G, et al. Surface phases and photocatalytic activity correlation of $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_{4-x}$ nanocomposite [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130: 9658-9659.
- [29] Li L Z, Yan B. $\text{CeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ nanocomposite: Two step synthesis, microstructure and photocatalytic activity [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2009, 355: 776-779.
- [30] Chai S Y, Kim Y J, Jung M H, et al. Heterojunctioned $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3$, a new visible light photocatalyst [J]. *J. Catal.*, 2009, 262: 144-149.
- [31] Li Y, Wang J, Yao H, et al. Chemical etching preparation of $\text{BiOI}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ heterostructures with enhanced photocatalytic activities [J]. *Catal. Commun.*, 2011, 12: 660-664.
- [32] Lin X P, Xing J C, Wang W D, et al. Photocatalytic activities of heterojunction semiconductors $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BaTiO}_3$: A strategy for the design of efficient combined photocatalysts [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111: 18288-18293.
- [33] Zhang H T, Yang S X, Li Z S, et al. Preparation, characterization and photocatalytic activity of polycrystalline $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$ composite powders [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 2006, 67: 2501-2505.
- [34] Bian Z F, Zhu J, Wang S H, et al. Self-assembly of active $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ visible photocatalyst with ordered mesoporous structure and highly crystallized anatase [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112: 6258-6262.
- [35] Sajjad S, Ahmed K L, Chen F, et al. Study on highly visible light active Bi_2O_3 loaded ordered mesoporous titania [J]. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2010, 94: 272-280.
- [36] Li L Z, Yan B. $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ submicrometer sphere composite: Microstructure and photocatalytic activity under visible-light irradiation [J]. *J. Alloy. Comp.*, 2009, 476: 624-628.
- [37] Ge M, Li Y, Liu L, et al. $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{WO}_6$ composite microspheres: Hydrothermal synthesis and photocatalytic performances [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115: 5220-5225.
- [38] Abdul H, Valentina G, Tiziano M, et al. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of $\text{NiO-Bi}_2\text{O}_3$ nanocomposites [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2009, 472: 212-216.
- [39] Xie J M, Lu X M, Chen M, et al. The synthesis, character-

- ization and photocatalytic activity of V(V),Pb(II),Ag(I) and Co(II)-doped Bi_2O_3 [J]. *Dyes Pigments*,2008,77: 43-47.
- [40] Wu X, Qin W, Li L, et al. Photocatalytic property of nanostructured Fe^{3+} -doped Bi_2O_3 films[J]. *Catal. Commun.*,2009,10:600-604.
- [41] Anandan S, Lee G J, Chen P K, et al. Removal of orange II dye in water by visible light assisted photocatalytic ozonation using Bi_2O_3 and Au/ Bi_2O_3 nanorods[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*,2010,49:9729-9737.
- [42] Jakkidi K R, Basavaraju S, Valluri D K, et al. Sm^{3+} -doped Bi_2O_3 photocatalyst prepared by hydrothermal synthesis[J]. *ChemCatChem*,2009(1):492-496.
- [43] Hardcastle F D, Wachs I E. The molecular structure of bismuth oxide by Raman spectroscopy [J]. *J. Solid. State. Chem.*,1992,97:319-331.
- [44] Kharton V V, Naumovich E N, Yaremchenko A A, et al. Research on the electrochemistry of oxygen ion conductors in the former soviet union [J]. *J. Solid. State. Electrochem.*,2001,5:160-187.
- [45] Li J Z, Zhong J B, Huang S T, et al. Fabrication of Rh-doped Bi_2O_3 with enhanced photocatalytic performance by sol-gel method [J]. *J. Adv. Oxid. Technol.*,2013, 16: 168-172.
- [46] Zeng J, Zhong J B, Li J Z, et al. Improved photocatalytic activity of La^{3+} -doped Bi_2O_3 [J]. *Adv. Mater. Res.*,2011 (9):239-242:86-89.
- [47] Li J Z, Zhong J B, Zeng J, et al. Improved photocatalytic activity of dysprosium-doped Bi_2O_3 prepared by sol-gel method [J]. *Mater. Sci. Semicond. Proc.*, in press, 2013, 16:379-384.
- [48] Zhang Z, Wang X, Long J, et al. Nitrogen-doped titanium dioxide visible light photocatalyst: Spectroscopic identification of photoactive centers [J]. *J. Catal.* 2010, 276:201-214.
- [49] Ohno T, Akiyoshi M, Umebayashi T, et al. Preparation of S-doped TiO_2 photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light [J]. *Appl. Catal. A: Gen.* 2004,265:115-121.
- [50] Dong F, Guo S, Wang H, et al. Enhancement of the visible light photocatalytic activity of C-doped TiO_2 nanomaterials prepared by a green synthetic approach [J]. *J. Phys. Chem. C*,2011,115:13285-13292.
- [51] Arim H. Physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles [J]. *Chem. Rev.*,1989,89:1861-1873.
- [52] Zhang H, Wu P, Li Y, et al. Preparation of bismuth oxide quantum dots and their photocatalytic activity in a homogeneous system [J]. *CHEMCATCHEM*,2010,2: 1115-1121.

Developments of Photocatalytic Degradation of Organic Compounds by Bi_2O_3

HUANG Sheng-tian, XIAO Zheng-hua, ZHONG Jun-bo, LI Jian-zhang

(School of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract: As one of the visible light-activated photocatalysts, Bi_2O_3 has been widely used in photocatalytic degradation of organic compounds. The catalytic performance of Bi_2O_3 , the main problems existed and their solutions are summarized. For the fabrication of Bi_2O_3 based composite photocatalyst, the strategy of the metal doping and Bi_2O_3 quantum dots, the photocatalytic activity and photo corrosion resistance of Bi_2O_3 can be enhanced, furthermore, the appropriate metal doping can improve the structure stability of Bi_2O_3 .

Key words: nanomaterials; photocatalysis; degradation; Bi_2O_3 ; organic compounds