

特约专栏

碘氧化铋光催化材料的研究进展

赫荣安^{1,2}, 曹少文¹, 余家国¹

(1. 武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430070)

(2. 长沙学院 环境光催化应用技术湖南省重点实验室, 湖南 长沙 410022)

摘要: 铋系半导体材料是一类重要的光催化材料, 而碘氧化铋是其中带隙较窄的少数几种之一, 其光吸收波长范围几乎覆盖全部可见光, 具有较强的可见光响应性能。然而, 这一优势没有得到充分利用, 块体碘氧化铋的光催化性能并不理想, 需要通过改性, 使其光催化性能得到增强。由于碘氧化铋的层状结构在铋系光催化材料中非常具有代表性, 几乎所有铋系光催化材料的改性增强策略都能用于碘氧化铋的改性, 故其相关研究对于铋系光催化材料研究有较高的参考价值, 引起了许多研究者的关注。为此, 对近年来围绕碘氧化铋结构调控、形貌调控、复合和表面修饰等方面的改性研究进行综述, 分析和总结改性处理在促进光吸收、载流子传输与分离、调控带隙结构等方面的作用机制, 为新型可见光光催化材料的研究提供借鉴。

关键词: 碘氧化铋; 光催化; 可见光; 异质结; 表面修饰

中图分类号: 0614.532; 0643.36 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2017)01-0017-08

Recent Advances on Bismuth Oxyiodide Photocatalysts

HE Rongan^{1,2}, CAO Shaowen¹, YU Jiaguo¹

(1. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing,
Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

(2. Hunan Province Key Laboratory of Applied Environmental Photocatalysis,
Changsha University, Changsha 410022, China)

Abstract: Bismuth-based semiconductors are an important family of photocatalysts, in which bismuth oxyiodide is one of those with narrow band gap and excellent visible light response. However, the photocatalytic activity of bulk bismuth oxyiodide is usually not satisfactory, and need to be improved by various strategies. The layered structure of bismuth oxyiodide is very typical in Bi-based photocatalysts, and almost all strategies for enhancing the photocatalytic performance of Bi-based photocatalysts are adaptable for bismuth oxyiodide. Hence the modification of bismuth oxyiodide is of significantly referential importance for Bi-based photocatalysts, and has attracted numerous attentions. Herein, we overview the recent advances on the modification of bismuth oxyiodide in this paper, by using the strategies such as structure and morphology control, composite construction and surface modification. The relevant mechanisms on promoting the light absorption, charge carrier migration and separation, and tuning the band structure were also summarized. It is believed that this review will provide a guidance for the development of highly efficient visible-light-driven photocatalysts.

Key words: bismuth oxyiodide; photocatalysis; visible light; heterojunction; surface modification

1 前言

随着经济的发展, 社会活动的加快, 人类对能源的

消耗不断增长, 越来越多的有害物质被排放到环境中, 能源和环境问题日益突出, 已成为人们迫切需要解决的重大课题。太阳能在各种能源中是最清洁、最安全的能源, 因此, 利用太阳能进行污染物降解和燃料制备的光催化技术研究逐渐被人们重视, 成为能源和环境领域的研究热点之一^[1-6]。由于可见光占太阳光全光谱的43%, 比紫外光的比例高很多, 因而, 具有可见光活性的光催化剂比仅具有紫外光活性的光催化材料更具应用潜力。在众多的可见光光催化剂当中, 卤氧化铋 BiOX (X = Cl, Br, I) 因其独特的结构和良好的光催化性能, 占有非常

收稿日期: 2016-9-28

基金项目: 科技部“973”项目(2013CB632402); 国家自然科学基金资助项目(51272199, 51320105001, 51372190, 51472191, 21433007, 21407115)

第一作者: 赫荣安, 男, 1973年生, 副教授

通讯作者: 余家国, 男, 1963年生, 教授, 博士生导师,
Email: yujiaguo93@163.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2017.01.03

重要的地位,其 Bi 6s 轨道可以通过与 O 2p 轨道杂化使带隙变窄,而 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 层和 X^- 层交替的结构使其非常容易长成片状结构,且 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 层和 X^- 之间可形成内建电场,可促进光生电子和空穴的分离,从而增强其光催化活性^[7-8]。在卤氧化铋中,BiOI 的带隙最窄($E_g = 1.8 \sim 1.9 \text{ eV}$),吸收带边可到 680 nm,光吸收范围几乎覆盖了全部可见光(390 ~ 760 nm),具有良好的可见光响应性能。然而,由于光生电子和空穴容易复合,没有得到充分利用,块体 BiOI 的光催化活性并不高。许多研究者尝试通过形貌和结构调控、构建异质结及表面修饰等方法对其进行改性,以期最大限度地发挥其可见光光催化性能。另外,碘氧化铋在铋系光催化剂中非常具有代表性,其制备和改性方法在其它铋系光催化剂的研究中被广泛采用,相关的机理分析策略也有很大的相似性,故其相关研究对于其它铋系光催化材料的研究具有很好的参考意义。为此,对近期围绕碘氧化铋的相关研究进行综述,或为新型可见光光催化材料的研发提供新的借鉴和思路。

2 形貌调控

对光催化材料的形貌调控通常涉及外观和晶面调控两个方面。而碘氧化铋的层状结构使其非常容易长成片状,且纳米片倾向于沿着平行于(001)晶面的方向生长,故通常制备得到的碘氧化铋往往是(001)晶面主导的纳米片,

随着厚度减小,(001)晶面比例不断增加,其晶面调控与厚度调节密不可分。因此,碘氧化铋的形貌调控主要是改变纳米片的厚度和纳米片的组装构形。通过将纳米片组装成分等级结构、花状球、空心球等形貌,可有效提高碘氧化铋对光的吸收和促进反应物与催化剂表面的接触,从而提高光生电子和空穴的数量和利用效率,增强碘氧化铋的光催化性能。Lin 等^[9]通过室温水解制备的花形 BiOI 微球,在光催化降解甲基橙的反应中表现出良好的活性。Hu 等^[10]在进行水热制备 BiOI 时,采用水、乙醇、乙二醇和甘油等不同溶剂,得到了不同形貌的 BiOI,并发现较高的粘度有利于形成高比表面积样品,其光催化氧化 As(III)的活性也更高。利用模板剂或具有模板剂功能的原料,还可制备出具有空心结构的 BiOI 微球。如 Di 等^[11]利用离子液体碘化 1-丁基-3-甲基咪唑为原料,通过室温微乳法制备出了具有空心结构的 BiOI,其光催化降解罗丹明 B 的活性得到了明显增强。Ren 等^[12]在以 PVP 为模板剂,用水热法制备 BiOI 时,发现通过调整反应物浓度,可分别得到实心 and 空心微球两种形貌的 BiOI(如图 1),其中,空心的 BiOI 微球表现出对 RhB 更强的吸附性能和更高的光催化活性。尽管分等级结构或空心结构已能明显增加 BiOI 的比表面积,提高材料利用效率,但若将 BiOI 负载到 Al_2O_3 ^[13]、坡缕石^[14]、硅藻土^[15]等多孔材料上,还可进一步降低其用量,提高使用效率。

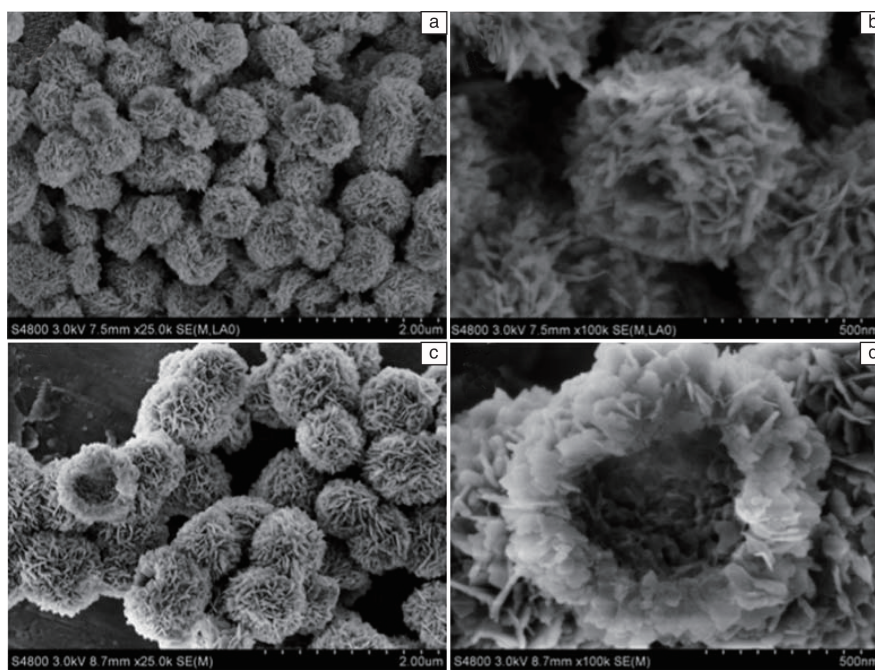


图 1 (a) ~ (b) 花状和(c) ~ (d) 空心 BiOI 微球的 FESEM 照片^[12]

Fig. 1 FESEM images of (a) ~ (b) flower-like and (c) ~ (d) hollow BiOI microspheres^[12]

减小纳米片的厚度可缩短光生载流子到达表面的距离和时间,也是增强碘氧化铋性能的有效手段。当纳米

片的厚度减小的到一定程度,得到超薄的结构,除了减小载流子到达表面的行程、增大光吸收效率和增加表面

活性位以外, 还可能引起价带和导带的位置变化, 赋予 BiOI 一些新的性能。如 Zhao 等^[16]的理论计算显示, 随着 BiOI 层数的减少, 带隙会变宽, 导带和价带会变得更负, 当厚度小于 3 nm 时, 其导带位置比 H^+/H_2 的还原电位更负, 从而满足光催化分解水的要求。Zhang 等^[17]通过计算发现, 单层 BiOI 的价带和导带的位置非常适合光催化分解水。Shan 等^[18]采用化学转化技术制备了暴露 (001) 晶面的 BiOI 纳米片, 紫外光电子能谱分析显示其光生空穴可以氧化水释放氧气。本课题组在近期的计算结果显示, BiOI 的 (001) 晶面的导带和价带位置比 (110) 晶面更负 (如图 2), 且由于这两个晶面彼此相邻, 还能够形成晶面异质结, 促进表面的电子和空穴分离, 拥有最优晶面比例的 BiOI 会表现出更高的光催化活性^[19]。而 Ye 等^[20]的研究表明, 高 (001) 晶面比例的 BiOI 具有更负的导带和价带, 其在光催化还原 CO_2 的反应中表现出更高的活性, 其机理如图 3 所示。

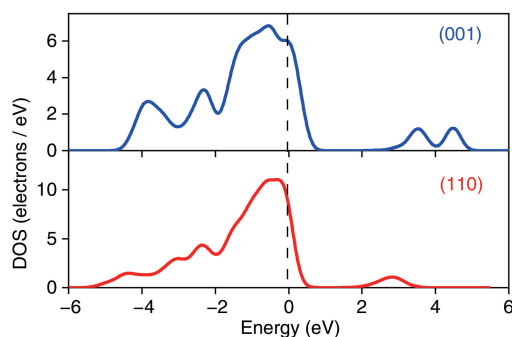


图2 BiOI 的(001)和(110)表面的态密度(DOS)图^[19]

Fig. 2 Density of states (DOS) plots for (100) and (110) surface of tetragonal BiOI^[19]

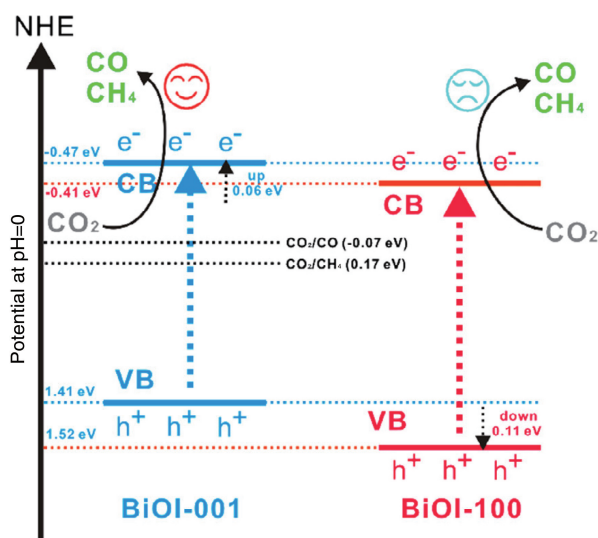


图3 BiOI 纳米片光催化还原 CO_2 的晶面相关性机理示意图^[20]

Fig. 3 The photocatalytic mechanism of facet-dependent photocatalytic activity of BiOI nanosheets for CO_2 photoreduction^[20]

3 组成调控

碘氧化铋的组成结构调控主要是通过制备非化学计量的碘氧化铋、固溶体和引入缺陷等, 调整其带隙结构, 改变电荷的传输性质, 从而达到增强活性的目的。

通常水解制备的碘氧化铋中的 Bi、O 和 I 为等计量比, 分子式为 BiOI。通过减少 I 的比例, 可制备一系列富氧的碘氧化铋, 如 $Bi_4O_5I_2$, $Bi_7O_9I_3$, Bi_5O_7I 等。随着氧含量的增加, 这些碘氧化铋的带隙宽度不断增加 ($Bi_4O_5I_2 \sim 2.1 \text{ eV}$ ^[21], $Bi_7O_9I_3 \sim 2.3 \text{ eV}$ ^[22], $Bi_5O_7I \sim 2.9 \text{ eV}$ ^[23]), 颜色由红变白, 相应的价带也变得更正, 使它们具有比 BiOI 更强的氧化能力^[24]。 $Bi_4O_5I_2$ 和 $Bi_7O_9I_3$ 的 XRD 谱图与 BiOI 较为相似 (如图 4), 而目前的研究报道尚未提供标准卡片数据, 其组成通常是根据主要衍射峰相对于 BiOI 谱图的偏移情况、元素分析或根据晶体模型计算的 XRD 谱图对比来判断。制备这些富氧的碘氧化铋需要在加热的条件下进行, 如可通过水热法、溶剂热法、油浴法、高温氧化等方法制备。制备时, Bi 和 I 通常为等摩尔比, 在较高的温度下, 原料中的 I 容易挥发, 从而减少了反应体系中的 I, 使制备得到的碘氧化铋中 O 的含量较高, 而 I 的含量较低。例如通过改变热处理温度, 可实现从 BiOI 到 Bi_5O_7I 的转变^[23,25]。同样的道理, 若增加反应体系中 I 化物的比例, 则有可能得到富 I 的碘氧化铋^[26]。除了反应温度, 反应体系的 pH 值对产物也有重要的影响。若在进行水热法制备 BiOI 的体系中加入 NaOH, 还可得到棒状的 Bi_5O_7I ^[27]。

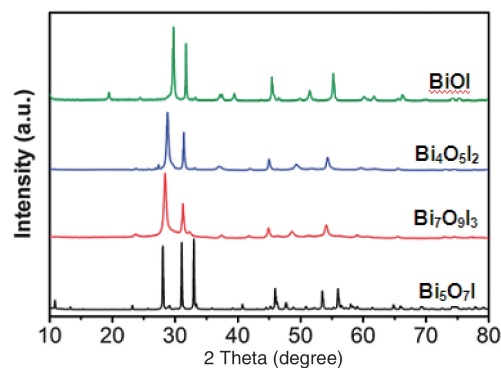


图4 BiOI、 $Bi_4O_5I_2$ 、 $Bi_7O_9I_3$ 和 Bi_5O_7I 的 XRD 谱图^[28]

Fig. 4 XRD patterns of BiOI, $Bi_4O_5I_2$, $Bi_7O_9I_3$ and Bi_5O_7I ^[28]

除了改变碘氧化铋中 O 和 I 元素的比例, 引入 Br 和 Cl 两种卤素来制备固溶体也是 BiOI 性能增强的有效途径。BiOI 与 $BiOBr$ 、 $BiOCl$ 等其它卤氧化铋的结构相似, 可以比较容易地制备出固溶体 $BiOI_{1-x}R_x$ ($R = Cl, Br$), 通过改变卤素的组成, 可调整带隙宽度、导带和价带的位置, 从而优化材料的光催化性能。如 Wang 等^[29]制备的 $BiOCl_{0.75}I_{0.25}$ 固溶体可在 3 h 内光催化降解 100% 的对羟

基苯乙酸。若在制备过程中同时加入 Cl, Br 和 I 三种卤素的化合物, 还可制备出三元卤氧化铋固溶体。如 Liu 等^[30]通过溶剂热的方法, 在反应体系中同时加入 KCl、KBr 和 KI, 制备得到了组成可调的 $\text{BiO}(\text{ClBr})_{(1-x)/2}\text{I}_x$ 固溶体, 其吸收带边随 x 的增加连续红移(如图 5), 带隙宽度在 1.82 ~ 2.88 eV 范围内连续可调。其中, 固溶体 $\text{BiO}(\text{ClBr})_{0.21}\text{I}_{0.58}$, 光催化氧化异丙醇的速率分别是固溶体 $\text{BiO}(\text{ClBr})_{0.5}$ 和 BiOI 的 16.5 和 11.8 倍。

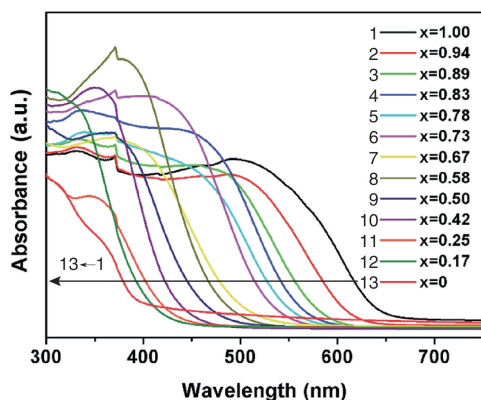


图 5 $\text{BiO}(\text{ClBr})_{(1-x)/2}\text{I}_x$ 的紫外-可见吸收光谱^[30]

Fig. 5 UV-visible absorption spectras of $\text{BiO}(\text{ClBr})_{(1-x)/2}\text{I}_x$ ^[30]

此外, 研究发现, 适当引入表面缺陷也能增强 BiOI 的光催化活性。如 Fan 等^[31]将水热法制备的 BiOI 放入异丙醇中进行超声处理, 在 BiOI 表面引入了氧缺陷, 有效促进了电荷传输和分离, 增强了其光催化降解气态甲醛的性能。类似的, Huang 等^[32]研究发现, 经 350 °C 热处理引入了氧空位的 BiOI 纳米片光催化降解甲基橙的活性是未处理的 BiOI 纳米片的 10 倍。

4 构建异质结

将光催化剂与其它材料进行结合构建异质结, 是光催化材料改性中的常用方法, 也是增强碘氧化铋性能的重要途径之一。将碘氧化铋与其它材料复合形成异质结, 可使电荷在材料界面处定向传递, 促进光生电子和空穴的分离, 从而增强碘氧化铋的光催化活性。常见的配对材料有 TiO_2 ^[33-34]、碳纳米管^[35-36]、石墨烯^[37-38]、 C_3N_4 ^[39-41]、 BN ^[42]和含铋化合物等。Liu 等^[43]利用微乳法制备 BiOI/TiO_2 异质结, 该异质结在光催化降解甲基橙的反应中表现出比 BiOI 更高的活性。Wang 等^[40]通过室温液相反应将 BiOI 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合, 发现所制备的 $\text{BiOI}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在可见光光催化还原 CO_2 的反应中表现出良好的活性, 作者认为 BiOI 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 之间形成了 Z 型异质结, 不仅促进了电子和空穴的分离, 还保证了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的导带电子能参与还原反应。本课题组通过室温自组装的方法将 BiOI 与氧化石墨烯复合, 也明显增强了可见光 BiOI 光催化降解苯

酚的活性^[37]。构建异质结时, 既可以采用一种材料, 也可以采用两种材料与碘氧化铋构建三元复合材料。如 Dai 等^[44]将氧化石墨烯(GO)夹在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 BiOI 之间, 促进它们之间的电荷传输, 使复合催化剂表现出比 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{BiOI}$ 更高的光催化性能。

在构建异质结时, 若配对材料是铋系化合物, 则制备更方便, 界面的结合可能更加紧密, 更有利于电荷在界面处的传输, 性能增强效果更好。如将碘氧化铋与 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ^[45]、 $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Cl}_2$ ^[46]、 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ^[47]、 BiVO_4 ^[48]、 BiPO_4 ^[49] 等含铋化合物构建异质结, 均能起到增强光催化活性的作用。如果是碘氧化铋与 BiOBr 或 BiOCl 结合, 则制备的异质结不仅效果好, 而且制备方便。如可通过离子交换的方法, 将 BiOI 中的部分 I 用 Cl 或 Br 取代, 使价带变得更正, 增强材料的光催化氧化能力^[50-52]。采用一步法也能制备出 BiOI 与 BiOCl 或 BiOBr 之间的异质结, 增强光催化效果, 而方法更为简便。如利用一步水热法可制备出 BiOCl/BiOI 花形异质结, 其光催化活性比 BiOI 更强^[53]; 以粉煤灰为载体, 通过一步醇解法还可制备出负载的 BiOI/BiOBr 异质结, 其光催化效果也优于只有 BiOI 或 BiOBr 负载的复合材料^[54]。Zhang 等^[55]利用溶胶凝胶静电纺丝的方法还制备出了 $\text{BiOCl}_x/\text{BiOBr}_y/\text{BiOI}_z$ 复合纤维, 其表现出比 BiOI 更高的光催化活性。

等计量比的 BiOI 和富氧的碘氧化铋之间也能两两组成异质结。Lee 等^[56]通过改变水热温度和原料组成, 制备了一系列由 BiOI 、 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ 、 $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ 和 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 两两构成的复合物 $\text{BiO}_x\text{I}_y/\text{BiO}_p\text{I}_q$, 并发现其中 $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3/\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 在光催化降解结晶紫染料的过程中表现出最高的光催化活性。Tu 等^[57]制备了 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2/\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 异质结, 其可见光光催化降解丙对苯的活性分别是 BiOI 、 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 和 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ 的 32、33 和 4 倍。Peng 等^[58]以 Bi_2O_3 作牺牲模板, 通过溶液反应, 制备出了一维 $\text{BiOI}/\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 三元 p-n-p 型异质结, 其光催化降解 RhB 的性能相对于 BiOI 有大幅提升, 光催化性能增强原理如图 6 所示。

此外, 在碘氧化铋与含铋化合物构成异质结时, 不同晶面的结合也会对界面间的电荷传输及性能增强效果产生影响。Sun 等^[59]将 BiOI 的 (001) 晶面分别与 BiOCl 的 (001) 晶面和 (010) 晶面结合, 构建了两种异质结, 其中由 BiOCl 的 (010) 晶面与 BiOI 的 (001) 晶面结合构成的异质结性能显著增强。他们认为主要原因在于电子从界面处迁移到 BiOCl 的上表面比移动到下表面更容易。

除了进行性能增强, 将 BiOI 与磁性材料复合, 还有利于其回收利用。如可将 Fe_3O_4 引入 BiOI 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的复合材料, 不仅能增强材料的光催化活性, 还能使材料具有磁性, 便于利用外磁场回收和使用^[60]。

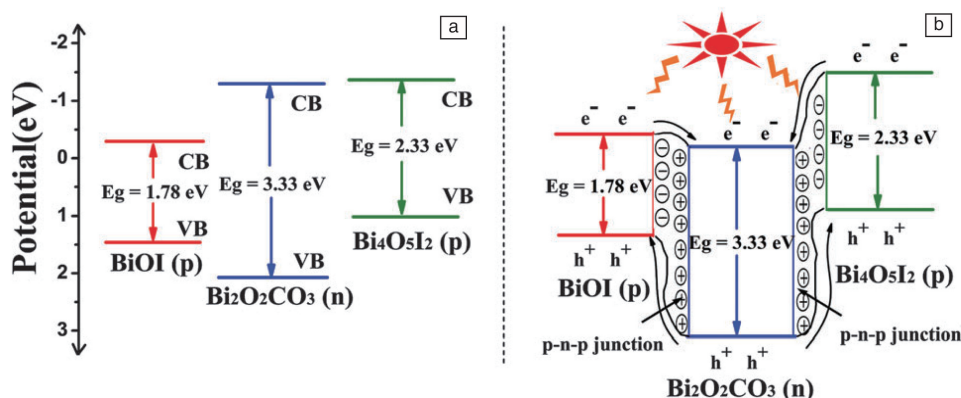


图6 (a) BiOI, $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ 和 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的能带位置和(b)它们形成的 p-n-p 异质结上电荷分离可能的机理^[58]

Fig. 6 Schematic diagrams for (a) energy band of BiOI, $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ and $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, and (b) the formation of the p-n-p heterojunction and the possible mechanism of charge separation^[58]

5 表面修饰

大量研究表明, 碘氧化铋光催化反应的主要活性基团是空穴, 而空穴参与的反应发生在表面, 故表面的修饰也是提高其光催化活性的有效手段之一。目前用于碘氧化铋表面修饰的主要有贵金属纳米颗粒、离子液体、碳量子点、碘化物和铋单质。贵金属修饰主要是利用其等离子体效应和电子捕获性能, 起到在光照下加热反应体系和捕获光生电子、促进反应的作用。在碘氧化铋表面修饰 $\text{Ag}^{[61]}$ 、 $\text{Pt}^{[62]}$ 、 $\text{Pd}^{[63]}$ 等贵金属纳米颗粒, 均可明显增强其光催化活性。此外, 贵金属进行表面修饰的效果还与暴露的晶面有一定关系。如研究发现, BiOI 的 (001) 晶面比 (110) 晶面活性更高, 用 Ag 量子点进行表面修饰时, 具有较少 (001) 暴露晶面的样品性能提升更明显^[61,64]。

碳量子点具有较好的导电性和电子捕获能力, 可促进界面处的电子和空穴分离, 达到延长载流子寿命和增强材料光催化性能的效果。由于碳量子点非常细小, 与碳颗粒相比, 具有较高的比表面积和表面能, 更容易自发地沉积在 BiOI 的表面, 同时, 微小的体积还有助于提高碳量子点利用效率和减小其用量, 更大限度地减小其对 BiOI 光吸收的影响。如 Xia 等^[65-67] 利用碳量子点修饰碘氧化铋的表面, 显著增强了碘氧化铋的光催化性能。离子液体属于有机物, 具有较高的离子传导性和电子捕获能力, 用离子液体修饰碘氧化铋, 可促进光生电子和空穴的分离, 增强其性能。如 Zhang 等^[68] 以碘化 1-丁基-3-甲基咪唑作为碘源和修饰剂, 制备了 1-丁基-3-甲基咪唑修饰的 BiOI, 显著增强了 BiOI 光催化降解甲基橙的性能。

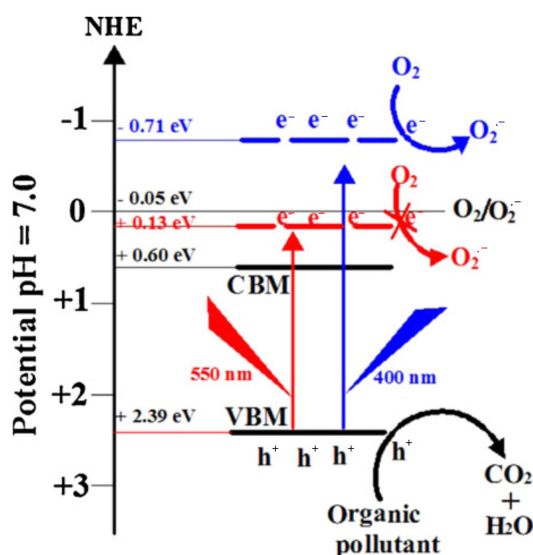
利用 Bi 的原位还原进行表面修饰是铋系光催化材料

特有的修饰方法。由于 Bi^{3+} 容易被还原为金属 Bi, 而金属 Bi 具有等离子体效应和电子捕获功能, 可像贵金属一样, 起到光热效应和促进载流子分离的作用, 故可通过原位还原将表面的少量 Bi^{3+} 还原为金属 Bi, 增强光催化剂的性能。 Bi^{3+} 的还原可通过溶剂热法^[69]、化学还原^[70] 等方法来实现。将修饰了金属 Bi 的碘氧化铋负载到载体上, 其性能增强作用可得到进一步发挥。Chen 等^[71] 通过静电纺丝的方法, 制备了 BiOI/Bi 负载的碳纳米线, 其光催化降解甲基橙的活性比 BiOI/碳纳米线复合材料提高了 20%。

此外, 除了利用 Bi 原位还原实现对碘氧化铋表面的修饰, 还可利用表面的 I 反应形成碘化物, 来进行原位修饰。如 Park 等^[72] 将 BiOI 加入到含有 Ag^+ 的体系中, 通过光照还原, 使 BiOI 表面形成少量 AgI 和 Ag, 制备得到的 Ag/AgI/BiOI 光催化性能优于 BiOI^[73]。

6 反应机理研究

在 BiOI 相关的光催化反应机理研究方面, 研究者对于污染物氧化反应中的主要活性基团, 有比较一致的观点, 即认为空穴起到最主要的作用。而对于 BiOI 还原能力目前尚存在一定争议, 普遍的观点认为导带位置决定了 BiOI 的还原能力, 由于其导带位置 (由其绝对电负性和带隙宽度等参数计算得到) 为正, 无法将 O_2 还原成 $\cdot\text{O}_2^-$, 或将 H^+ 、 CO_2 还原。但是研究显示, 在 BiOI 的光催化氧化污染物的反应中, $\cdot\text{O}_2^-$ 被发现也是反应活性基团之一^[10,74,75], 另外, 还有研究显示 BiOI 可用于 CO_2 的还原^[20,76]。对于这些现象, 有的观点认为半导体的实际导带位置和通过绝对电负性等参数计算的结果存在较大差别, BiOI 还原性由其实际导带位置决定^[20,76]。另有观点认为 BiOI 受到波长更短 (能量更高) 的光激发时, 电子可被激发到比导带底更负的能级 (如图 7), 故可将

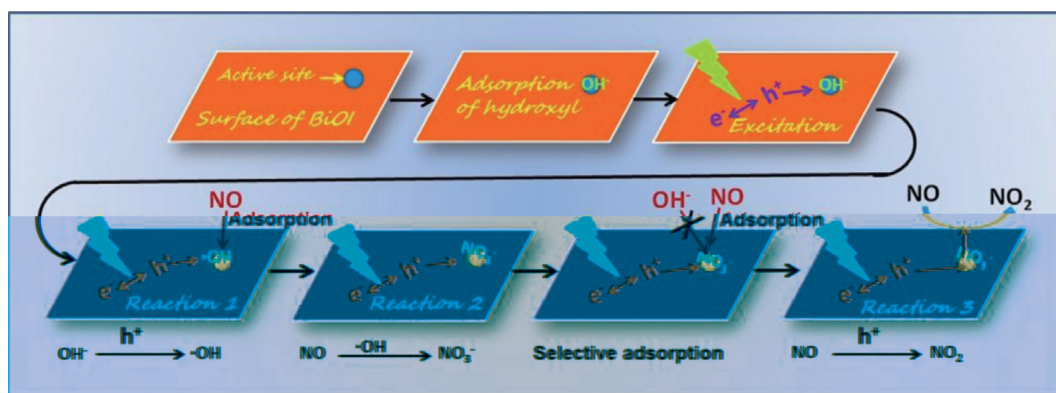
图 7 BiOI 在氙灯照射下的光催化机理示意图^[74]Fig. 7 Photocatalytic mechanism of BiOI under Xenon lamp irradiation^[74]

O_2 还原成 $\cdot O_2^-$ ^[74-75]。对 BiOI 光催化还原反应的深入研究, 将使人们对光催化反应机制有更准确的把握和理解。

由于 BiOI 液相光催化氧化污染物的研究较为方便, 相应的机理研究报道也较多, 而对于气态污染物的氧化分解目前的研究报道还相对较少。Dong 等^[77] 研究了 BiOI 光催化氧化 NO 的过程。作者提出, 在反应过程中, 随着氧化产物 NO_3^- 在 BiOI 表面的吸附, 反应历程发生改变, 从而导致氧化反应由无差别氧化转变为选择性氧化生成 NO_2 , 如图 8 所示。

7 结 语

碘氧化铋是一种具有良好可见光响应性能的光催化材料, 其制备方法灵活多样, 其形貌和结构调控简单方便, 具有巨大的应用潜力。近年来, 许多研究者围绕碘氧化铋光催化剂制备和性能增强开展研究, 对相关的理论研究也更加深入。其中, 国内研究者在这方面的研究工作更加引人注目。研究者通过形貌调控、组分调控、复合和表面修饰等改性手段, 提升了碘氧化铋的光吸收

图 8 BiOI 光催化去除 NO 的反应历程^[77]Fig. 8 The photocatalytic removal pathway of NO over BiOI^[77]

能力、促进了碘氧化铋的载流子传输与分离、并调控了碘氧化铋的带隙结构, 从而增强了碘氧化铋的光催化性能。当然, 碘氧化铋在光催化应用过程中也存在缺点: ①其价带位置不够正, 导致其氧化能力相对较弱, 从而使其氧化难分解有机物的效果变差; ②其导带位置不够负, 难以在可见光照射下, 将 O_2 、 H^+ 或 CO_2 等还原, 不利于其在新型燃料制备方面的应用; ③光生载流子的激发、分离和利用效率仍需进一步提高, 只有将其可见光响应的优势充分发挥, 才能最大限度地增强其光催化性能。最后, 优化设计和制备碘氧化铋光催化材料, 使其不仅具有良好的可见光响应性, 还有较强的氧化能力或还原能力, 仍具有较大难度。通过原位改性、构建 Z 型异质结和制备超薄结构等途径, 有望解决这一问题。

参考文献 References

- [1] Guo Q, Zhou C Y, Ma Z B, et al. *Chemical Society Reviews* [J], 2016, 45: 3701-3730.
- [2] Colon G. *Applied Catalysis A-General* [J], 2016, 518: 48-59.
- [3] Reddy P, Reddy P, Kwon E, et al. *Environment International* [J], 2016, 91: 94-103.
- [4] Trelu C, Mousset E, Pechaud Y, et al. *Journal of Hazardous Materials* [J], 2016, 306: 149-174.
- [5] Yan Shicheng (闫世成), Zou Zhigang (邹志刚). *Materials China* (中国材料进展) [J], 2015, 34(9): 652-657.
- [6] Wang C, Liu H, Qu Y Z. *Journal of Nanomaterials* [J], 2013, Article ID 319637.
- [7] Cheng H F, Huang B B, Dai Y. *Nanoscale* [J], 2014, 6: 2009-2026.

- [8] He R A, Cao S W, Zhou P, *et al.* *Chinese Journal of Catalysis* [J], 2014, 35: 989–1007.
- [9] Lin H L, Zhou C C, Cao J, *et al.* *Chinese Science Bulletin* [J], 2014, 59: 3420–3426.
- [10] Hu J, Weng S X, Zheng Z Y, *et al.* *Journal of Hazardous Materials* [J], 2014, 264: 293–302.
- [11] Di J, Xia J X, Ge Y P, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A* [J], 2014, 2: 15864–15874.
- [12] Ren K X, Zhang K, Liu J, *et al.* *Crystengcomm* [J], 2012, 14: 4384–4390.
- [13] Xia D H, Hu L L, He C, *et al.* *Chemical Engineering Journal* [J], 2015, 279: 929–938.
- [14] Guan Y, Qian H, Guo J Q, *et al.* *Applied Clay Science* [J], 2015, 114: 124–132.
- [15] Li B Y, Huang H W, Guo Y X, *et al.* *Applied Surface Science* [J], 2015, 353: 1179–1185.
- [16] Zhao Z Y, Dai W W. *Inorganic Chemistry* [J], 2015, 54: 10732–10737.
- [17] Zhang X, Li B H, Wang J L, *et al.* *Physical Chemistry Chemical Physics* [J], 2014, 16: 25854–25861.
- [18] Shan L W, He L Q, Suriyaprakash J, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2016, 665: 158–164.
- [19] He R, Zhang J, Yu J, *et al.* *Journal of Colloid and Interface Science* [J], 2016, 478: 201–208.
- [20] Ye L Q, Jin X L, Ji X X, *et al.* *Chemical Engineering Journal* [J], 2016, 291: 39–46.
- [21] He R A, Cao S W, Yu J G, *et al.* *Catalysis Today* [J], 2016, 264: 221–228.
- [22] Xiao X, Hao R, Zuo X X, *et al.* *Chemical Engineering Journal* [J], 2012, 209: 293–300.
- [23] Yang J, Xu L J, Liu C L, *et al.* *Applied Surface Science* [J], 2014, 319: 265–271.
- [24] Liu C, Wang X J. *Dalton Transactions* [J], 2016, 45: 7720–7727.
- [25] Han J L, Zhu G Q, Hojamberdiev M, *et al.* *Materials Letters* [J], 2016, 169: 122–125.
- [26] Zhang X, Zhang L Z. *Journal of Physical Chemistry C* [J], 2010, 114: 18198–18206.
- [27] Liu C H, Zhang D. *Applied Physics A—Materials Science & Processing* [J], 2015, 118: 913–922.
- [28] Xiao X, Liu C, Hu R P, *et al.* *Journal of Materials Chemistry* [J], 2012, 22: 22840–22843.
- [29] Wang X N, Bi W L, Zhai P P, *et al.* *Applied Surface Science* [J], 2016, 360: 240–251.
- [30] Liu G G, Wang T, Ouyang S X, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A* [J], 2015, 3: 8123–8132.
- [31] Fan W J, Li H B, Zhao F Y, *et al.* *Chemical Communications* [J], 2016, 52: 5316–5319.
- [32] Huang Y C, Li H B, Balogun M S, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2014, 6: 22920–22927.
- [33] Zhang X F, Yang H, Zhang B Y, *et al.* *Advanced Materials Interfaces* [J], 2016, 3.
- [34] Teng Q Z, Zhou X S, Jin B, *et al.* *RSC Advances* [J], 2016, 6: 36881–36887.
- [35] Su M H, He C, Zhu L F, *et al.* *Journal of Hazardous Materials* [J], 2012, 229–230: 72–82.
- [36] Weng B C, Xu F H, Xu J G. *Journal of Nanoparticle Research* [J], 2014, 16.
- [37] He R A, Cao S W, Guo D P, *et al.* *Ceramics International* [J], 2015, 41: 3511–3517.
- [38] Zhang F J, Xie F Z, Xie W J, *et al.* *Kinetics and Catalysis* [J], 2016, 57: 339–343.
- [39] Jiang D L, Chen L L, Zhu J J, *et al.* *Dalton Transactions* [J], 2013, 42: 15726–15734.
- [40] Wang J C, Yao H C, Fan Z Y, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2016, 8: 3765–3775.
- [41] Xia J X, Ji M X, Di J, *et al.* *Applied Catalysis B—Environmental* [J], 2016, 191: 235–245.
- [42] Liu D, Jiang Z F, Zhu C Z, *et al.* *Dalton Transactions* [J], 2016, 45: 2505–2516.
- [43] Liu Z, Xu X X, Fang J Z, *et al.* *Applied Surface Science* [J], 2012, 258: 3771–3778.
- [44] Dai K, Lu L H, Liang C H, *et al.* *Dalton Transactions* [J], 2015, 44: 7903–7910.
- [45] Si Y J, Li J Z, Zhong J B, *et al.* *Current Applied Physics* [J], 2016, 16: 240–244.
- [46] Bi C J, Cao J, Lin H L, *et al.* *Materials Letters* [J], 2016, 166: 267–270.
- [47] Xu W C, Fang J Z, Zhu X M, *et al.* *Materials Research Bulletin* [J], 2015, 72: 229–234.
- [48] Huang H W, He Y, Du X, *et al.* *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* [J], 2015, 3: 3262–3273.
- [49] Liu Y F, Yao W Q, Liu D, *et al.* *Applied Catalysis B—Environmental* [J], 2015, 163: 547–553.
- [50] Huang H W, Li X W, Han X, *et al.* *Physical Chemistry Chemical Physics* [J], 2015, 17: 3673–3679.
- [51] Tian F, Zhao H P, Dai Z, *et al.* *Industrial & Engineering Chemistry Research* [J], 2016, 55: 4969–4978.
- [52] Lin H L, Ye H F, Li X, *et al.* *Ceramics International* [J], 2014, 40: 9743–9750.
- [53] Yu X, Yang J J, Ye K H, *et al.* *Inorganic Chemistry Communications* [J], 2016, 71: 45–49.
- [54] Lin L, Huang M H, Chen D H. *Molecules* [J], 2016, 21: 666.
- [55] Zhang Y F, Park M, Kim H Y, *et al.* *Applied Surface Science* [J], 2016, 384: 192–199.
- [56] Lee W W, Lu C S, Chuang C W, *et al.* *RSC Advances* [J], 2015, 5: 23450–23463.
- [57] Tu S H, Lu M L, Xiao X, *et al.* *RSC Advances* [J], 2016, 6: 44552–44560.

- [58] Peng Y, Yu P P, Zhou H Y, *et al.* *New Journal of Chemistry* [J], 2015, 39: 8321–8328.
- [59] Sun L M, Xiang L, Zhao X, *et al.* *ACS Catalysis* [J], 2015, 5: 3540–3551.
- [60] Mousavi M, Habibi–Yangjeh A. *Journal of Colloid and Interface Science* [J], 2016, 465: 83–92.
- [61] Zhou C C, Cao J, Lin H L, *et al.* *Surface & Coatings Technology* [J], 2015, 272: 213–220.
- [62] Yu C L, Yu J C, Fan C F, *et al.* *Materials Science and Engineering B–Advanced Functional Solid–State Materials* [J], 2010, 166: 213–219.
- [63] Yu C L, Cao F F, Li G, *et al.* *Separation and Purification Technology* [J], 2013, 120: 110–122.
- [64] Pan M L, Zhang H J, Gao G D, *et al.* *Environmental Science & Technology* [J], 2015, 49: 6240–6248.
- [65] Di J, Xia J X, Ji M X, *et al.* *Langmuir* [J], 2016, 32: 2075–2084.
- [66] Di J, Xia J X, Ji M X, *et al.* *Carbon* [J], 2016, 98: 613–623.
- [67] Ji M X, Xia J X, Di J, *et al.* *Journal of Colloid and Interface Science* [J], 2016, 478: 324–333.
- [68] Wang Y, Deng K, Zhang L. *Journal of Physical Chemistry C* [J], 2011, 115: 14300–14308.
- [69] Chang C, Zhu L Y, Fu Y, *et al.* *Chemical Engineering Journal* [J], 2013, 233: 305–314.
- [70] Dong F, Xiong T, Sun Y, *et al.* *Chemical Communications* [J], 2014, 50: 10386–10389.
- [71] Chen Y, Liu B T, Chen J F, *et al.* *Materials Letters* [J], 2015, 161: 289–293.
- [72] Park Y, Na Y, Pradhan D, *et al.* *Crystengcomm* [J], 2014, 16: 3155–3167.
- [73] Lin H L, Zhao Y J, Wang Y J, *et al.* *Materials Letters* [J], 2014, 132: 141–144.
- [74] Ye L Q, Chen J N, Tian L H, *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental* [J], 2013, 130–131: 1–7.
- [75] Su J L, Xiao Y, Ren M. *Catalysis Communications* [J], 2014, 45: 30–33.
- [76] Ye L Q, Wang H, Jin X L, *et al.* *Solar Energy Materials and Solar Cells* [J], 2016, 144: 732–739.
- [77] Dong G H, Ho W K, Zhang L Z. *Applied Catalysis B–Environmental* [J], 2015, 168: 490–496.

(编辑 吴琛)