

铋掺杂诱导表面重构与氧空位协同增强TiO₂光催化甘油制备合成气

尹彦霞, 盖鹏远, 杨 峥, 吴元一, 陈恒宇治, 刘弘宇, 黄文波, 余泽治, 罗 沙*

东北林业大学材料科学与工程学院, 木本油料资源利用全国重点实验室, 黑龙江 哈尔滨

收稿日期: 2026年4月15日; 录用日期: 2026年5月9日; 发布日期: 2026年5月19日

摘 要

针对二氧化钛(TiO₂)光响应范围窄、光生载流子复合率高的问题, 本研究采用Bi掺杂改性策略制备了高活性Bi-TiO₂光催化剂, 系统考察了Bi掺杂对甘油光催化重整制备合成气性能的影响规律。结果表明, Bi以高价态离子(Bi^{3+δ+})形式进入TiO₂晶格, 通过与TiO₂的轨道杂化在带隙中形成新的中间态能级, 使得催化剂的带隙从3.05 eV降低至2.62 eV, 显著拓宽了催化剂的可见光吸收范围。同时, Bi^{3+δ+}及其诱导产生的氧空位缺陷可协同捕获光生电子, 有效抑制了载流子复合, 显著提升了催化剂的光催化性能。在模拟太阳光条件下, Bi-TiO₂催化剂表现出优异的甘油光催化重整性能。当Bi掺杂量为1.5 mmol·L⁻¹时, 反应6 h后H₂产率达11.61 mmol·g⁻¹, CO产率达1.38 mmol·g⁻¹, 分别为纯TiO₂的10.6倍和2.0倍。

关键词

铋掺杂, 二氧化钛, 光催化, 甘油转化, 合成气

Bismuth Doping-Induced Surface Reconstruction and Oxygen Vacancy Synergy for Enhanced Photocatalytic Glycerol Reforming to Syngas over TiO₂

Yanxia Yin, Pengyuan Gai, Zheng Yang, Yuanyi Wu, Hengyuzhi Chen, Hongyu Liu, Wenbo Huang, Zezhi Yu, Sha Luo*

State Key Laboratory of Woody Oil Resources Utilization, College of Materials Science and Engineering, Northeast Forestry University, Harbin Heilongjiang

Received: April 15, 2026; accepted: May 9, 2026; published: May 19, 2026

*通讯作者。

文章引用: 尹彦霞, 盖鹏远, 杨峥, 吴元一, 陈恒宇治, 刘弘宇, 黄文波, 余泽治, 罗沙. 铋掺杂诱导表面重构与氧空位协同增强 TiO₂ 光催化甘油制备合成气[J]. 材料科学, 2026, 16(5): 141-150. DOI: 10.12677/ms.2026.165108

Abstract

To address the issues of narrow light response range and high recombination rate of photogenerated carriers in titanium dioxide (TiO_2), this work employed a bismuth doping modification strategy to prepare high-performance Bi- TiO_2 photocatalysts. The influences of Bi doping on the performance of photocatalytic glycerol reforming to syngas were systematically investigated. Results indicate that Bi enters the TiO_2 lattice in the form of high-valence ions ($\text{Bi}^{3+\delta+}$). Through the orbital hybridization with TiO_2 , new intermediate energy levels are formed within the band gap, reducing the catalyst band gap from 3.05 eV to 2.62 eV and significantly broadening its visible-light absorption range. Simultaneously, $\text{Bi}^{3+\delta+}$ and the induced oxygen vacancy defects can synergistically capture the photogenerated electrons, effectively suppressing carrier recombination and markedly enhancing the photocatalytic performance. Under simulated sunlight irradiation conditions, the Bi- TiO_2 catalysts exhibit excellent performance in photocatalytic glycerol reforming. At a Bi doping concentration of $1.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, the H_2 yield reaches $11.61 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ and the CO yield reaches $1.38 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ after 6 h of reaction, which are 10.6-fold and 2.0-fold higher than those of pristine TiO_2 , respectively.

Keywords

Bismuth Doping, Titanium Dioxide, Photocatalysis, Glycerol Conversion, Syngas

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

合成气是以氢气和一氧化碳为主要成分的混合气体,可用于合成高附加值液体燃料和化学品,如氨、甲醇、二甲醚和费托燃料等[1][2]。利用生物质光催化转化制备合成气,再经可控组装为生物质基化学品,是目前生物质资源高效利用的理想途径,对推动可再生能源的开发和利用具有重要意义。

甘油是生物柴油工业的过剩副产物,可作为生物质多元醇光催化转化的理想模型分子[3][4]。锐钛矿型 TiO_2 具有适宜的能带结构和良好的催化活性,已被广泛应用于太阳能驱动的生物质光催化过程[5]。但是,由于 TiO_2 对可见光的利用率较低且光催化反应效率有限[6],制约了其在可见光驱动的生物质光催化转化中的应用。为解决上述局限性,研究者已发展出多种 TiO_2 改性策略,包括金属/非金属掺杂[7]、半导体复合[8]、形貌调控[9]以及表面修饰[10]等。其中,金属掺杂通过将异质金属离子引入 TiO_2 晶格中,调控其电子结构,有效拓宽光响应范围并抑制光生载流子复合。目前,已报道的掺杂金属元素包括 Fe [11]、Ag [12]、Bi [13]等。

其中, Bi 元素由于其独特的 $6s^26p^3$ 电子构型,在 TiO_2 掺杂改性研究中受到广泛关注。研究表明, Bi 掺杂不仅可通过改变 TiO_2 的电子分布有效降低其禁带宽度[14],而且产生的氧空位缺陷能够有效抑制光生电子-空穴对的复合[15],提升 TiO_2 的光催化性能。此外, $\text{Bi}^0/\text{Bi}^{3+}$ 氧化还原对还可参与光催化反应,促进活性物种的生成和转化。目前, Bi 掺杂 TiO_2 已在光催化降解污染物、光催化分解水制氢及光催化还原 CO_2 等领域得到广泛应用,但是其在生物质光催化转化中的应用研究仍较为有限。

本研究采用酸水解法制备了不同 Bi 掺杂量的 TiO_2 光催化剂,通过 SEM、XRD、XPS、Raman 光谱、紫外-可见漫反射光谱、光致发光光谱以及光电化学测试等手段对催化剂的表面形貌、晶体结构、表面

化学态、能带结构以及缺陷特征进行了表征。以生物质模型化合物甘油为研究对象，系统考察了 Bi 掺杂对其光催化重整制备合成气性能的影响规律，建立了催化剂的构-效关系，为生物质光催化转化制备合成气的催化剂设计提供了理论依据。

2. 实验

2.1. 实验原材料

硫酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、盐酸(HCl, 37%)、甘油 $(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)$ 购自德国 Merck 试剂公司；四氯化钛 (TiCl_4) 、五水合硝酸铋 $(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ 购自上海麦克林生化科技股份有限公司；无水乙醇 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ 购自上海阿拉丁试剂公司，所有试剂均为分析纯。

2.2. 催化剂制备

在冰水浴 (5°C) 及持续搅拌 $(300\text{ r}\cdot\text{min}^{-1})$ 条件下，将 12.5 mL TiCl_4 逐滴加入 125 mL 一定浓度的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中，搅拌 1 h 后向体系中滴加 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和浓 HCl 混合溶液 $(n(\text{TiCl}_4):n((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4):n(\text{HCl}) = 1:2:10)$ ，继续反应 0.5 h。然后将反应体系升温至 95°C 并保持 1 h，再用浓 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节溶液 pH 至 8，继续反应 1 h。反应结束后，将混合物在室温下陈化 12 h，经去离子水洗涤、干燥、研磨后，得到 Bi 掺杂 TiO_2 前驱体。将上述前驱体移入管式炉中，在空气气氛下以 $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温至 450°C 并恒温煅烧 2 h，制得 Bi 掺杂 TiO_2 催化剂，记为 X-Bi- TiO_2 ，其中 X 代表 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 的物质的量浓度。

2.3. 催化剂表征

利用扫描电子显微镜(SEM, 美国 Thermo Scientific Apreo S Hivac 型)和透射电子显微镜(TEM, 日本电子 JEM-2100 型)观察催化剂的微观形貌。采用 X 射线衍射仪(XRD, 日本理学 D/MAX2200 型, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射源, $\lambda = 0.1542\text{ nm}$)分析样品的晶体结构, 测试条件为管电压 40 kV、管电流 30 mA, 扫描范围 $20^\circ\sim 90^\circ$ 。样品的表面元素组成和化学价态利用 X 射线光电子能谱仪(XPS, 美国 Thermo Scientific K-Alpha 型, $\text{Al K}\alpha$ 射线源, 激发能 1486.6 eV)测定。催化剂的化学键合态和晶格缺陷通过拉曼光谱仪(Raman, 法国 HORIBA Scientific, LabRAM HR Evolution 型)表征。采用紫外-可见漫反射光谱仪(UV-Vis DRS, 北京普析 TU-1901 型)测试催化剂的光吸收特性, 扫描范围 $200 \times 800\text{ nm}$ 。光生载流子复合行为通过荧光分光光度计(PL, 美国 Perkin-Elmer LS55 型, 激发波长 340 nm)进行分析。光生电荷动力学行为利用电化学工作站(上海辰华 CHI-660E 型)在三电极体系中(ITO 工作电极, Pt 对电极, Ag/AgCl 参比电极)测试, 电解液为 $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Na}_2\text{SO}_4$ 溶液, 在模拟太阳光照射下记录光电流响应曲线。

2.4. 光催化性能测试

光催化反应在自制石英反应器中进行, 以 300 W 氙灯为光源, 配备全波长反射片(波长范围 $200\sim 1100\text{ nm}$)。将 10 mg 催化剂均匀分散于 10 mL $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的甘油水溶液中, 超声 10 min 后通入高纯 N_2 鼓泡 30 min, 以排除反应体系中的溶解氧, 在磁力搅拌下光照反应 6 h。反应结束后, 利用气相色谱仪(GC, 北京中教金源, GC-7920 型)进行气相产物分析, 其中 H_2 通过热导检测器(TCD)进行检测, CO 通过甲烷转化炉耦合氢火焰离子化检测器(FID)进行检测。

3. 结果与讨论

3.1. 表面形貌分析

图 1 为纯 TiO_2 及不同 Bi 掺杂量 Bi- TiO_2 的 SEM 图。由图 1(a)可知, 纯 TiO_2 呈现类球形, 粒子间存

在明显的团聚, 形成团簇结构。引入 Bi 元素后, TiO_2 颗粒的分散性明显提高, 分布更加均匀, 同时表面粗糙度有所增加(图 1(b)~(d))。这主要归因于 Bi 掺杂引起的 TiO_2 晶格膨胀和畸变, 抑制了晶粒生长, 同时催化剂表面吸附的 Bi^{3+} 通过静电排斥作用有效减少了 TiO_2 颗粒间的团聚[16]。然而, 当 Bi 掺杂量提高至 $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 过量的 Bi^{3+} 超出 TiO_2 晶格固溶极限, 在催化剂表面逐渐形成 Bi_2O_3 并与 TiO_2 晶粒结合, 导致晶粒尺寸明显增大(图 1(e))。从图 1(h)可以看出, Bi 元素在 TiO_2 表面均匀分布, 表明 Bi 已成功掺入 TiO_2 晶格结构。

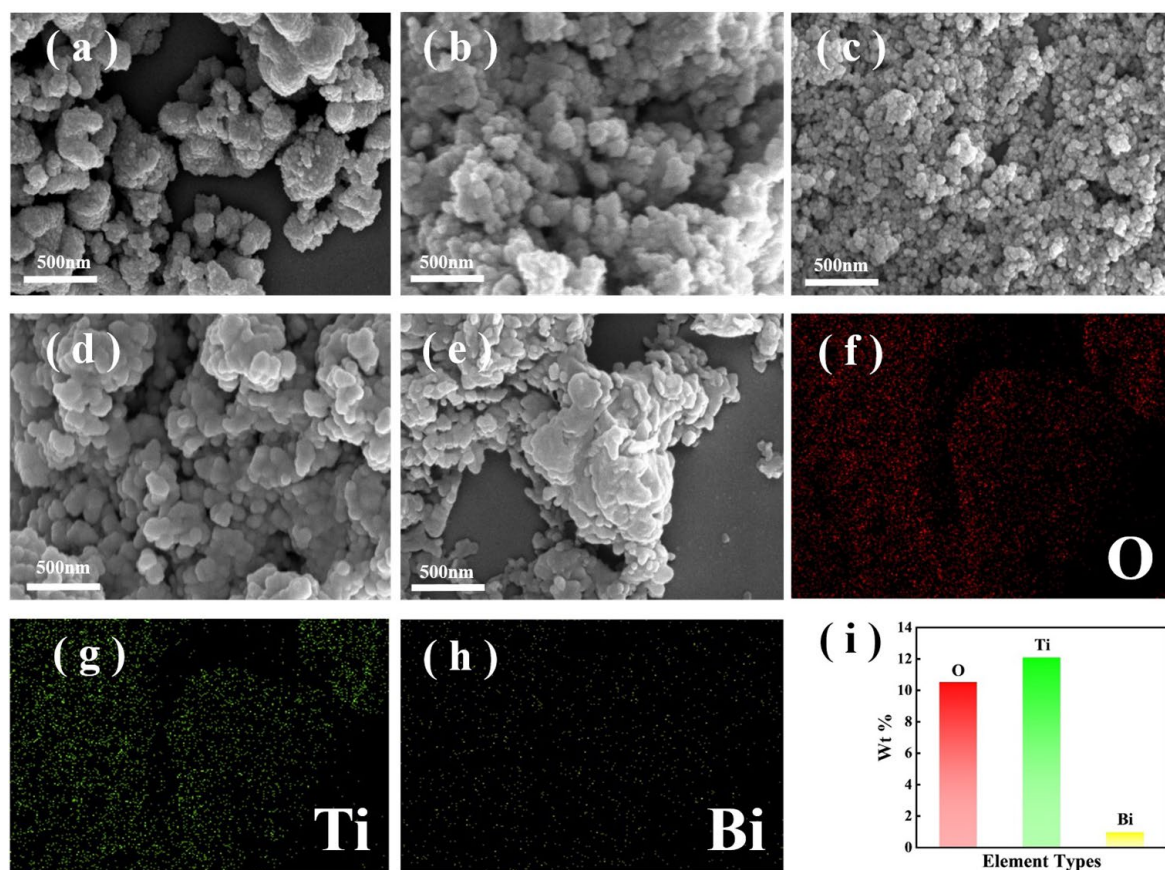


Figure 1. (a)~(e) SEM images of different catalysis; (f)~(h) Elemental distribution mapping images of O, Ti and Bi; (i) Histogram of O, Ti and Bi

图 1. (a)~(e) 不同催化剂的 SEM 图; (f)~(h) O、Ti、Bi 元素分布映射图; (i) O、Ti、Bi 元素含量柱状图

3.2. 晶相结构分析

图 2 为纯 TiO_2 及不同 Bi 掺杂量 Bi-TiO_2 的 XRD 谱图。纯 TiO_2 在 $2\theta = 25.3^\circ$ 、 37.8° 、 48.0° 、 53.9° 、 55.1° 和 62.7° 处出现明显的特征衍射峰, 分别对应锐钛矿 TiO_2 的(101)、(004)、(200)、(105)、(211)和(204)晶面[17]。引入 Bi 元素后, TiO_2 的晶相未发生向金红石相的转变, 表明 Bi 掺杂并未破坏 TiO_2 锐钛矿晶体结构的稳定性。Bi 掺杂量为 $0\sim 1.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, XRD 图谱中均未出现铋氧化物衍射峰, 表明 Bi 在 TiO_2 中呈高度分散状态并以离子形式进入 TiO_2 晶格中[18]。当 Bi 掺杂量提高至 $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 2-Bi-TiO_2 在 $2\theta = 27.4^\circ$ 和 33.1° 处分别出现了 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 的(200)和(104)晶面衍射峰, 表明过量的 Bi 会以氧化物的形式存在。此外, 随着 Bi 掺杂量的增加, TiO_2 的衍射峰强度有所减弱, 表明 Bi 的引入导致 Ti-O 键排列有序度下降, 晶体结构无序度有所增加[19]。同时, XRD 谱图中位于 $2\theta = 25.3^\circ$ 处的衍射峰发生了位移, 表明部

分 Bi^{3+} 进入了 TiO_2 晶格中并引起晶格畸变, 导致晶面间距增大[20]。

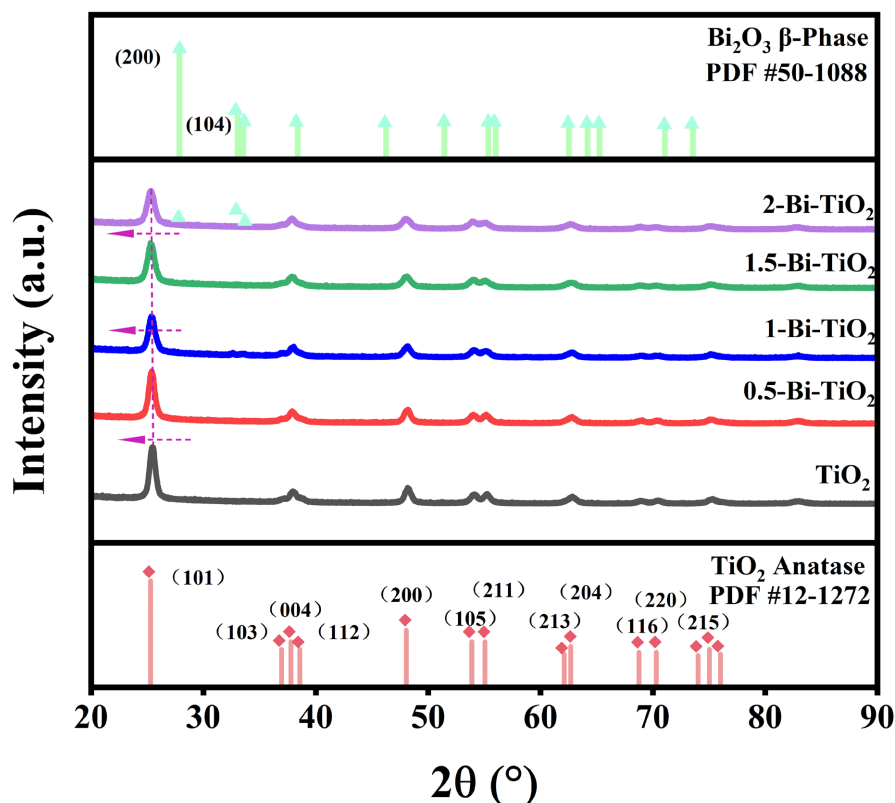


Figure 2. XRD patterns of different catalysts
图 2. 不同催化剂的 XRD 图

3.3. 表面化学态分析

图 3 为不同 Bi 掺杂量 Bi-TiO_2 的 XPS 全谱(a)以及 Ti 2p (b)、Bi 4f(c)和 O 1s (d)的高分辨谱图。从图 3(a)中可以观察到 Ti 2p、Bi 4f 和 O 1s 的信号峰, 表明催化剂表面存在 Ti、Bi、O 三种元素。且随着 Bi 掺杂量的增加, Bi 4f 特征峰的强度有所提高。如图 3(b)所示, 位于 458.3 eV 和 464.1 eV 的信号峰分别归属于 TiO_2 中 Ti^{4+} 的 $\text{Ti } 2p_{3/2}$ 和 $\text{Ti } 2p_{1/2}$ [21]。随着 Bi 掺杂量的增加, 位于 457.1 eV 和 462.4 eV 处的 Ti^{3+} 特征峰逐渐增强, 表明 Bi 掺杂促进了氧空位的形成[20]。同时, Ti 的 XPS 信号峰位置向高结合能方向发生微移, 这可能是由于 Bi 进入 TiO_2 晶格后形成 Bi-O-Ti 键, 改变了 Ti 的局部配位环境, 增强了氧原子对 Ti 的电负性作用[22]。图 3(c)为 Bi 4f 的 XPS 分峰拟合结果。位于 159.0 eV (Bi $4f_{7/2}$)和 164.2 eV (Bi $4f_{5/2}$)处的信号峰主要归属于 Bi-O-Ti 键中的高价态 Bi 离子($\text{Bi}^{3+\delta+}$) [23], 而位于 157.7 eV (Bi $4f_{7/2}$)和 162.6 eV (Bi $4f_{5/2}$)处的信号峰主要对应于 Bi-O-Bi 键, 即 Bi 以氧化物的形式存在[23]。 $\text{Bi}^{3+\delta+}$ 离子可捕获光生电子, 促进光生载流子的分离, 从而提升光催化性能。但是, 过量的 Bi 掺杂(2-Bi- TiO_2)会引入深能级缺陷并导致铋氧化物($\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$)生成, 阻碍光生电子迁移进而抑制光催化活性。图 3(d)为样品的 O 1s 高分辨 XPS 谱图拟合结果。位于 529.7 eV、531.6 eV 和 533.2 eV 附近的峰分别归属于样品中晶格氧(O_L)、氧空位(O_V)和物理/化学吸附氧(O_A) [24]。随着 Bi 掺杂量的增加, 氧空位在 O 1s 谱中的相对比例逐渐提高。这主要归因于 Bi^{3+} 的引入会引起 TiO_2 晶格畸变, 促使部分氧原子脱离晶格形成氧空位, 提高了材料内部的缺陷浓度, 从而为光催化反应提供了更多活性位点[25]。

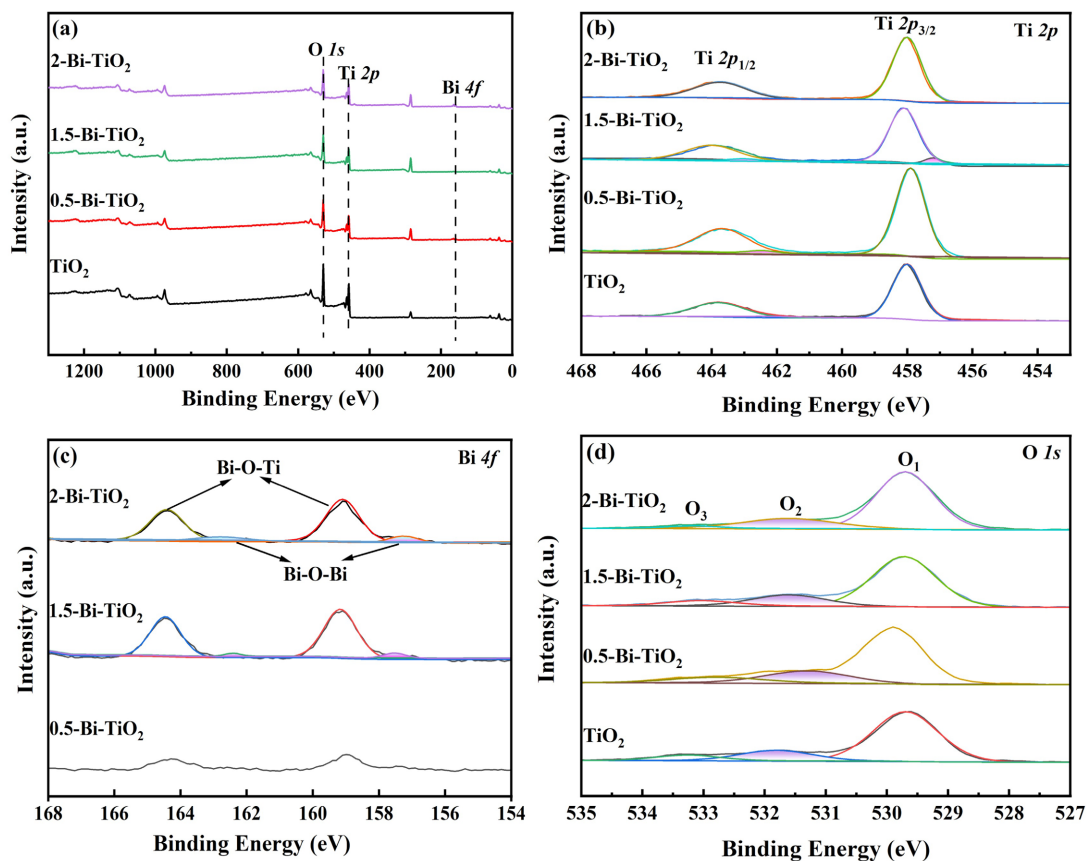


Figure 3. Full XPS spectra (a), Ti 2p (b), Bi 4f (c) and O 1s (d) high-resolution spectra of different catalysts
图 3. 不同催化剂的 XPS 全谱(a)、Ti 2p (b)、Bi 4f (c)和 O 1s (d)精细谱图

3.4. 化学键合态分析

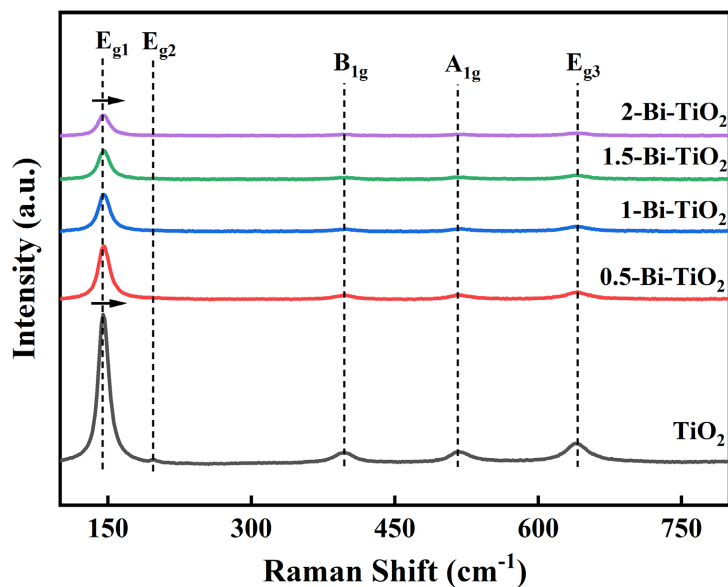


Figure 4. Raman spectra of different catalysts
图 4. 不同催化剂的 Raman 光谱图

图 4 为纯 TiO_2 及不同 Bi 掺杂量 Bi- TiO_2 的 Raman 光谱。所有样品均在 145 cm^{-1} 、 196 cm^{-1} 、 396 cm^{-1} 、 514 cm^{-1} 和 628 cm^{-1} 处出现拉曼位移峰, 分别归属为锐钛矿 TiO_2 的 E_{g1} 、 E_{g2} 、 B_{1g} 、 A_{1g} 和 E_{g3} 振动模式[26]。随着 Bi 掺杂量的增加, 样品的拉曼特征峰强度逐渐降低。其中, 位于 145 cm^{-1} 附近的 E_{g1} 峰对应 Ti-O 键的对称伸缩振动, 其强度下降表明 Bi 掺杂引起的晶格畸变, 削弱了 Ti-O 键的振动。同时, 该峰位出现蓝移并伴随峰形宽化, 反映出 Ti-O 键键长缩短和晶格无序度增加[27]。 B_{1g} 和 A_{1g} 振动模式分别对应 Ti-O 键的非对称伸缩和对称伸缩振动, 其强度下降和峰位偏移表明 Bi 掺杂破坏了 TiO_2 的对称性, 可能与氧空位的生成有关[28]。

3.5. 光电特性分析

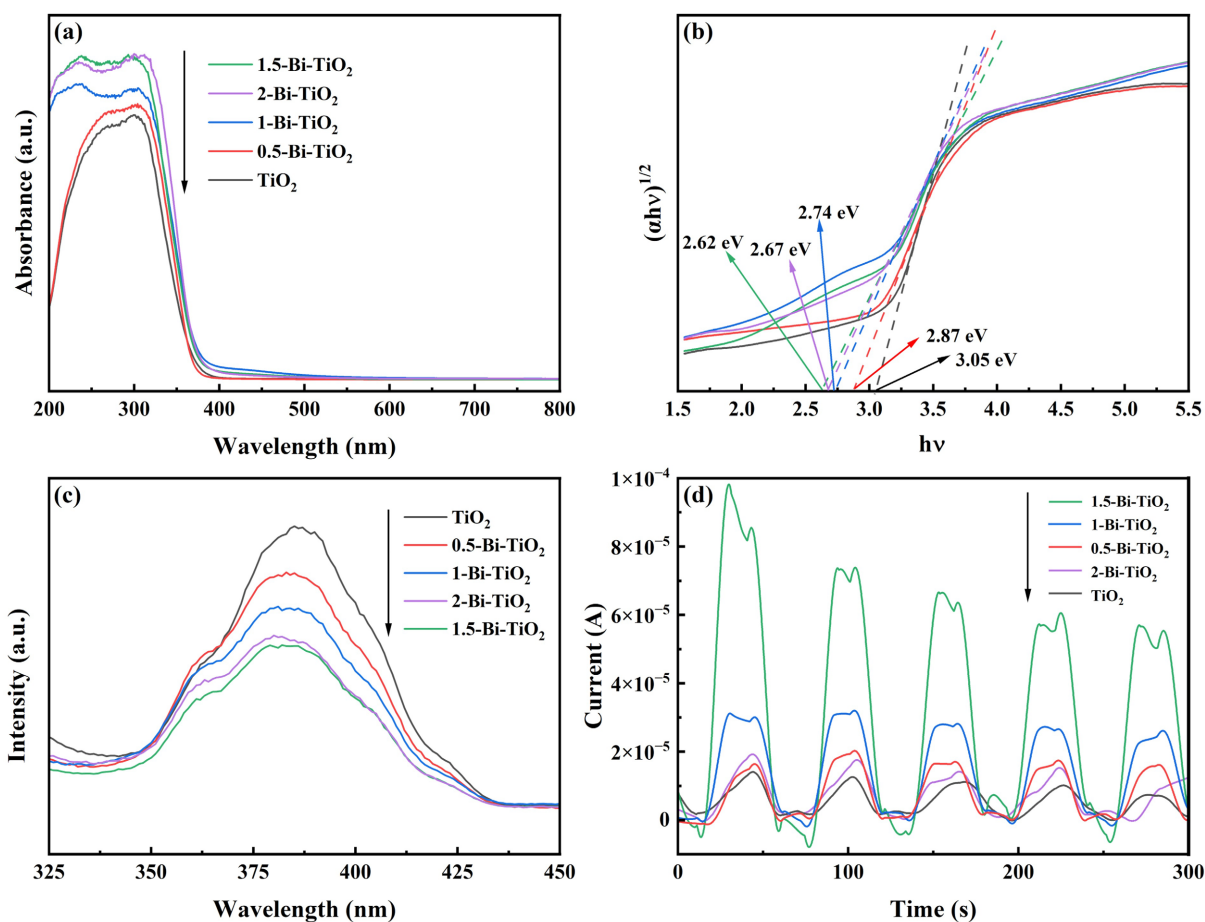


Figure 5. UV-Vis diffuse reflectance spectra (a), band gap fitted from Tauc plot method (b), photoluminescence spectra (c) and transient photocurrent response curves (d) of different catalysts

图 5. 不同催化剂的紫外 - 可见漫反射光谱(a)、Tauc plot 法拟合的禁带宽度(b)、光致发光光谱(c)和瞬时光电流响应曲线(d)

图 5(a)为纯 TiO_2 及不同 Bi 掺杂量 Bi- TiO_2 的紫外 - 可见漫反射光谱。纯 TiO_2 的本征吸收带边位于 380 nm 处, 其光吸收主要局限于紫外区, 对可见光的响应很弱。引入 Bi 元素后, 样品的吸收带边出现明显红移, 光吸收能力显著增强。当 Bi 掺杂量为 $1.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 催化剂表现出最强的光吸收性能, 其光吸收阈值拓宽至 450 nm 。但是, 过量的 Bi 掺杂(2-Bi-TiO_2)会引入过多的深能级缺陷, 成为光生载流子的复合中心, 降低样品的光量子效率[29]。通过 Tauc plot 法拟合得到的禁带宽度如图 5(b)所示。纯 TiO_2 的

带隙能为 3.05 eV, 引入 Bi 元素后, 催化剂的带隙能显著降低。当 Bi 掺杂量为 $1.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 催化剂具有最小的带隙能(2.62 eV)。这主要归因于 Bi 的 $6s$ 轨道与 TiO_2 中 O $2p$ 轨道的杂化作用, 在带隙中形成新的缺陷能级, 该能级作为电子跃迁的中间态, 显著降低了电子从价带跃迁至导带所需的能量阈值, 从而实现了有效的带隙窄化[30]。

图 5(c)为纯 TiO_2 及不同 Bi 掺杂量 Bi- TiO_2 的光致发光谱图。所有样品均在 380 nm 处出现了 TiO_2 的近带边发射峰(NBE), 其强度直接反映光生电子 - 空穴对的复合概率[31]。结果表明, Bi 掺杂后样品的 NBE 峰强度显著降低, 说明 Bi 掺杂有效提升了光生载流子的分离效率。这主要归因于 Bi 掺杂引入的晶格缺陷能够有效捕获载流子, 从而延长载流子的寿命。但是, 当 Bi 掺杂量过高时(2-Bi- TiO_2), 过量 Bi 会形成深能级复合中心, 为载流子的非辐射复合提供位点[32]。图 5(d)为纯 TiO_2 及不同 Bi 掺杂量 Bi- TiO_2 的瞬时光电流响应曲线, 其强度直接反映光生载流子的分离与传输效率。与纯 TiO_2 相比, Bi 掺杂显著提高了催化剂的光电流强度, 表明光生载流子的分离效率得到有效提升。光电流大小顺序与光致发光光谱分析结果一致, 1.5-Bi- TiO_2 具有最高的载流子分离效率。

3.6. 光催化性能分析

图 6 为纯 TiO_2 及不同 Bi 掺杂量 Bi- TiO_2 在光催化转化甘油制备合成气过程中的气相产物分析。经 6 h 反应后, 纯 TiO_2 催化剂上的 H_2 和 CO 产量分别为 $1.10 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.70 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。引入 Bi 元素后, 催化剂的光催化活性显著提升。其中, 1.5-Bi- TiO_2 催化剂上的 H_2 产量达到 $11.61 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, CO 产量为 $1.38 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, 分别为纯 TiO_2 的 10.6 倍和 2.0 倍。分析原因主要是 Bi 掺杂有效降低了催化剂的带隙, 拓展了光响应范围, 从而增强了对可见光的利用效率。此外, Bi^{3+} 作为电子捕获中心能够有效抑制光生载流子的复合, 促进了电子还原反应中 H_2 的生成, 同时 Bi 掺杂诱导产生的氧空位能够增强甘油分子在催化剂表面的吸附活化, 有利于甘油及其中间产物脱羰生成 CO [33]。但是, 当 Bi 掺杂量达到 $0.002 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 过量的 Bi^{3+} 超出了 TiO_2 晶格的固溶极限, 会在催化剂表面析出 Bi_2O_3 纳米团簇, 覆盖部分 TiO_2 表面的活性位点, 导致光催化性能显著下降[34]。

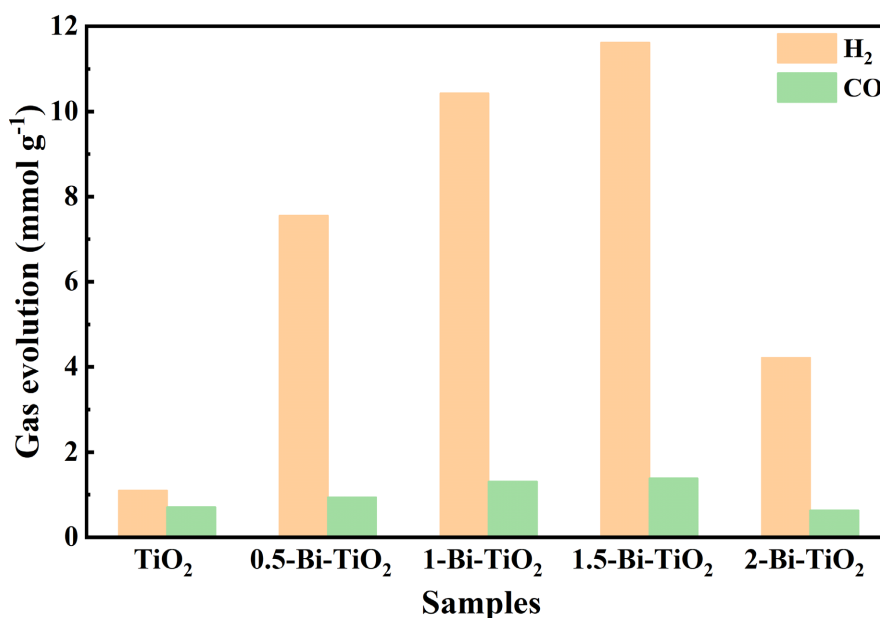


Figure 6. Photocatalytic performance of different samples

图 6. 不同样品的光催化性能

4. 结论

本研究采用酸水解法制备了不同 Bi 掺杂量的 TiO₂ 光催化剂, 系统考察了其对甘油光催化重整制备合成气的反应性能。结果表明, 适量的 Bi 掺杂以 Bi^{3+δ+}形式进入 TiO₂ 晶格形成 Bi-O-Ti 键, 通过轨道杂化在带隙中引入中间能级, 使催化剂的禁带宽度从 3.05 eV 降低至 2.62 eV; 同时, Bi 掺杂促进了氧空位缺陷的生成, 有效捕获光生载流子, 延长载流子的寿命。当 Bi 掺杂量为 1.5 mmol·L⁻¹时, 模拟太阳光照射 6 h 后催化剂的 H₂ 产率达 11.61 mmol·g⁻¹, CO 产率达 1.38 mmol·g⁻¹, 分别为纯 TiO₂ 的 10.6 倍和 2.0 倍。但是, 过量的 Bi 掺杂会引入深能级复合中心并导致铋氧化物(β -Bi₂O₃)生成, 阻碍光生电子的迁移, 从而抑制光催化活性。

基金项目

东北林业大学国家级大学生创新训练计划项目资助(202510225159)。

参考文献

- [1] Santos, R.G.D. and Alencar, A.C. (2020) Biomass-Derived Syngas Production via Gasification Process and Its Catalytic Conversion into Fuels by Fischer Tropsch Synthesis: A Review. *International Journal of Hydrogen Energy*, **45**, 18114-18132. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.133>
- [2] Jiao, F., Li, J., Pan, X., Xiao, J., Li, H., Ma, H., *et al.* (2016) Selective Conversion of Syngas to Light Olefins. *Science*, **351**, 1065-1068. <https://doi.org/10.1126/science.aaf1835>
- [3] Luo, L., Chen, W., Xu, S., Yang, J., Li, M., Zhou, H., *et al.* (2022) Selective Photoelectrocatalytic Glycerol Oxidation to Dihydroxyacetone via Enhanced Middle Hydroxyl Adsorption over a Bi₂O₃-Incorporated Catalyst. *Journal of the American Chemical Society*, **144**, 7720-7730. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c00465>
- [4] Zhao, S., Dai, Z., Guo, W., Chen, F., Liu, Y. and Chen, R. (2019) Highly Selective Oxidation of Glycerol over Bi/Bi_{3.64}Mo_{0.36}O_{6.55} Heterostructure: Dual Reaction Pathways Induced by Photogenerated ¹O₂ and Holes. *Applied Catalysis B: Environmental*, **244**, 206-214. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.11.047>
- [5] Zhang, J., Xu, Q., Feng, Z., Li, M. and Li, C. (2008) Importance of the Relationship between Surface Phases and Photocatalytic Activity of TiO₂. *Angewandte Chemie International Edition*, **47**, 1766-1769. <https://doi.org/10.1002/anie.200704788>
- [6] 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.
- [7] Guo, W., Wang, X., Pu, X., Xiang, W., Yang, C., Zhang, Y., *et al.* (2025) Metal/TiO₂ Composite Photocatalysts with Tunable Activity for Nitrogen Fixation: The Impact of Metal Nanoparticles. *Nanoscale*, **17**, 19277-19284. <https://doi.org/10.1039/d5nr02407b>
- [8] Chen, H., Fan, Z., Zhang, Z., Guo, J. and Wang, C. (2025) Synthesis and Modification of G-C₃N₄ Semiconductor Catalysts for Photocatalytic Hydrogen Evolution: A Review. *Progress in Natural Science: Materials International*, **35**, 449-468. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2025.03.007>
- [9] Otgonbayar, Z., Jekal, S., Kim, C., Kim, J., Sa, M., Ra, Y., *et al.* (2026) Morphology-Tuned Carbon-Doped Black TiO₂ Hollow Nanomaterials for Fast and Durable Lithium-Ion Battery Anodes. *Journal of Power Sources*, **662**, Article 238656. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2025.238656>
- [10] Liu, Y., Wang, D., Zhang, J., Wang, Y., Yu, X., Chen, J., *et al.* (2026) Synthesis and UV-Curing Mechanism of High-Refractive-Index Transparent Nanocomposites Embedded with Surface-Engineered TiO₂ Nanoparticles. *Composites Part B: Engineering*, **310**, Article 113116. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2025.113116>
- [11] Li, Y., Wang, W., Tian, J., Cui, D., Yuan, J., Fang, B., *et al.* (2025) Highly Efficient Hydrogenation of NO to NH₃ via a Fe₂O₃/TiO₂ Catalyst. *Chinese Journal of Catalysis*, **71**, 330-339. [https://doi.org/10.1016/s1872-2067\(24\)60251-2](https://doi.org/10.1016/s1872-2067(24)60251-2)
- [12] 崔金金, 王瑞聪, 陈辉, 等. Ag-TiO₂ 光催化剂的制备及其降解性能研究[J]. *当代化工研究*, 2025(18): 175-177.
- [13] 毛君杰. Bi 掺杂的 TiO₂ 异质结催化剂光催化氧化四环素性能研究[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京信息工程大学, 2025.
- [14] 马战红, 邓亚丰, 任凤章, 等. P、Bi 掺杂锐钛矿相 TiO₂ 的第一性原理研究[J]. *河南科技大学学报(自然科学版)*, 2020, 41(6): 11-15.

- [15] 艾力江·吐尔地, 陈沛, 阿不都卡德尔·阿不都克尤木, 等. 铋掺杂介孔二氧化钛的制备及光催化动力学[J]. 应用化学, 2016, 33(2): 213-220.
- [16] 向海春. Bi 掺杂 TiO₂/蒙脱石复合材料的制备及其光催化降解罗丹明 B 的研究[D]: [硕士学位论文]. 贵阳: 贵州大学, 2021.
- [17] Zhang, X., Chen, J., Jiang, S., Zhang, X., Bi, F., Yang, Y., *et al.* (2021) Enhanced Photocatalytic Degradation of Gaseous Toluene and Liquidus Tetracycline by Anatase/Rutile Titanium Dioxide with Heterophase Junction Derived from Materials of Institut Lavoisier-125(Ti): Degradation Pathway and Mechanism Studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, **588**, 122-137. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.12.042>
- [18] 杨静. 铋修饰氧化钛纳米管阵列的研究[D]: [硕士学位论文]. 天津: 河北工业大学, 2015.
- [19] Ma, X., Li, Y., Hussain, I., Shen, R., Yang, G. and Zhang, K. (2020) Core-Shell Structured Nanoenergetic Materials: Preparation and Fundamental Properties. *Advanced Materials*, **32**, Article 2001291. <https://doi.org/10.1002/adma.202001291>
- [20] 桑焕新, 田野, 王希涛, 等. Bi 掺杂纳米 TiO₂ 光催化甘油水溶液制氢性能研究[J]. 无机材料学报, 2012, 27(12): 1283-1288.
- [21] Tolan, D.A., El-Sawaf, A.K., Alhindawy, I.G., Ismael, M.H., Nassar, A.A., El-Nahas, A.M., *et al.* (2023) Effect of Bismuth Doping on the Crystal Structure and Photocatalytic Activity of Titanium Oxide. *RSC Advances*, **13**, 25081-25092. <https://doi.org/10.1039/d3ra04034h>
- [22] Zhang, L., Zhang, J., Jiu, H., Zhang, X. and Xu, M. (2015) Preparation of Hollow Core/shell CeO₂@TiO₂ with Enhanced Photocatalytic Performance. *Journal of Materials Science*, **50**, 5228-5237. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9070-5>
- [23] 孙小锋. Bi₂O₃ 光催化剂的制备与改性研究[D]: [硕士学位论文]. 西宁: 青海师范大学, 2022.
- [24] Natarajan, T.S., Natarajan, K., Bajaj, H.C. and Tayade, R.J. (2013) Enhanced Photocatalytic Activity of Bismuth-Doped TiO₂ Nanotubes under Direct Sunlight Irradiation for Degradation of Rhodamine B Dye. *Journal of Nanoparticle Research*, **15**, Article No. 1669. <https://doi.org/10.1007/s11051-013-1669-3>
- [25] Liu, J., Zhang, Z., Lin, J., Zhen, L., Jiang, Q., Shi, J., *et al.* (2025) Oxygen Vacancy-Modified Fast Charge Transport Channels at the Interface of Bismuth S-Scheme Heterojunctions Promoting Photocatalytic Performance. *Chemical Engineering Journal*, **506**, Article 159887. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.159887>
- [26] 王飞, 李全军, 胡阔, 等. 高压导致纳米 TiO₂ 形变的电子显微研究[J]. 物理学报, 2023, 72(3): 244-251.
- [27] Yi, S., Su, Z., Chen, H., Zhao, Z., Wang, X., Zhang, Y., *et al.* (2024) Bi/Bi₂O₃/TiO₂ Heterojunction Photocathode for High-Efficiency Visible-Light-Driven Lithium-Sulfur Batteries: Advancing Light Harvesting and Polysulfide Conversion. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, **348**, Article 123853. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2024.123853>
- [28] Campbell, C.T. and Peden, C.H.F. (2005) Oxygen Vacancies and Catalysis on Ceria Surfaces. *Science*, **309**, 713-714. <https://doi.org/10.1126/science.1113955>
- [29] Chen, M., Sun, Y., Zhou, D., Yan, Y., Sun, L., Cheng, H., *et al.* (2024) Efficient CO₂ Reduction to C₂ Products in a Ce-TiO₂ Photoanode-Driven Photoelectrocatalysis System Using a Bnanometer Cu₂O Cathode. *Applied Catalysis A: General*, **687**, Article 119966. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2024.119966>
- [30] Muthukrishnan, S., Vidya, R. and Sjøstad, A.O. (2023) Band Gap Engineering of Anatase TiO₂ by Ambipolar Doping: A First Principles Study. *Materials Chemistry and Physics*, **299**, Article 127467. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127467>
- [31] Yu, J., Yu, H., Cheng, B., Zhao, X., Yu, J.C. and Ho, W. (2003) The Effect of Calcination Temperature on the Surface Microstructure and Photocatalytic Activity of TiO₂ Thin Films Prepared by Liquid Phase Deposition. *The Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 13871-13879. <https://doi.org/10.1021/jp036158y>
- [32] He, R., Lin, L., Chun, Y. and Yang, J. (2023) First-Principles Study on Electronic Structure and Optical Properties of Different Concentrations of Bi-Doped TiO₂. *International Journal of Modern Physics B*, **38**, Article 2450368. <https://doi.org/10.1142/s0217979224503685>
- [33] Sharma, N., Ali, H. and Saravanamurugan, S. (2024) Selective Photocatalytic Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural Using Ce Doped TiO₂: A Crucial Role of Defective Sites. *ChemCatChem*, **16**, e202400949. <https://doi.org/10.1002/cctc.202400949>
- [34] 程丽君. 基于 Bi₂O₃ 异质结光催化剂制备、表征及催化活性研究[D]: [博士学位论文]. 天津: 天津大学, 2014.