

等离子喷涂-化学气相沉积制备 α/β - Bi_2O_3 薄膜的相结构调控和光催化降解性能

王振宇, 刘燕才, 陈 琨, 乔江浩, 李晓伟

(中国矿业大学材料与物理学院, 江苏 徐州 221116)

摘 要: 采用等离子喷涂-化学气相沉积法制备 Bi_2O_3 薄膜, 并研究了沉积温度和热处理温度对于 Bi_2O_3 薄膜形貌和成分的影响。用场发射扫描电子显微镜、X 射线衍射仪、高分辨率透射电子显微镜对该薄膜形貌和成分进行了表征, 通过紫外-可见光漫反射光谱仪研究了不同热处理温度下 α/β - Bi_2O_3 禁带宽度的变化。结果表明: 沉积温度和热处理温度影响 Bi_2O_3 薄膜的微观形貌, 同时影响 α 和 β 两相的相比比例, 但沉积温度的影响显著大于热处理温度; 随着热处理温度升高, β 相转化为 α 相的比例越来越高, α - Bi_2O_3 和 β - Bi_2O_3 的禁带宽度都有所增加; 最后, 通过对甲基橙和双酚 A 的降解证明了 Bi_2O_3 薄膜具有良好的光催化降解性能。

关键词: 氧化铋; 薄膜; 等离子喷涂; 化学气相沉积; 光催化降解

中图分类号: O613.6, O643.3 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)07-1800-11

网络出版时间: 2023-05-29



Phase Structure Regulation and Photocatalytic Degradation Properties of α/β - Bi_2O_3 Films Prepared by Plasma Spraying-Chemical Vapor Deposition

WANG Zhenyu, LIU Yancai, CHEN Kun, QIAO Jianghao, LI Xiaowei

(School of Materials Science and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu, China)

Abstract: To obtain easily recycled photocatalyst and improve the reusing practicability for waste water treatment, Bi_2O_3 films were prepared by a plasma spray-chemical vapor deposition method, and the effects of deposition temperature and heat-treatment temperature on the morphology and phase composition of Bi_2O_3 films were investigated. The morphology and composition of the films were characterized by field-emission scanning electron microscopy, X-ray diffraction and high-resolution transmission electron microscopy. The band gaps of α/β - Bi_2O_3 at different heat treatment temperatures were determined by ultraviolet-visible diffuse reflectance spectrometry. The results show that the deposition temperature and heat-treatment temperature affect the microstructure of Bi_2O_3 films and the proportion of α and β phases, while the influence of deposition temperature is more dominant rather than that of heat-treatment temperature. The proportion of β phase gradually converts to α phase and the band gap of α - Bi_2O_3 and β - Bi_2O_3 increases when the heat-treatment temperature increases. The Bi_2O_3 films exhibit a good photocatalytic degradation performance for Methyl Orange and Bisphenol A.

Keywords: bismuth trioxide; film; plasma spraying; chemical vapor deposition; photocatalytic degradation

随着工业的快速发展, 大量有机污染物被排入水中, 难以自然降解, 对人类的健康造成了巨大的威胁。氧化铋(Bi_2O_3)由于高介电常数^[1-2]、结构多相性、高电导性^[3-4]、高折射率^[5]等特点已经被广泛应

用于电解质^[6]、电子陶瓷^[7-8]、光电^[9-10]等领域。同时 Bi_2O_3 带隙介于 2.1~2.8 eV^[11], 在降解有机污染物时能耗低, 无二次污染, 是一种环境友好型的光催化剂。但不同晶型的 Bi_2O_3 光催化性能也不尽相同。

收稿日期: 2022-12-19。 修订日期: 2023-01-03。

基金项目: 徐州基础 Research 计划(KC21015); 国家自然科学基金面上项目(52175204); 江苏省大学生科研创新项目(202210290366H)。

第一作者: 王振宇(2002—), 男, 本科生。

通信作者: 乔江浩(1984—), 男, 博士, 讲师。

Received date: 2022-12-19. Revised date: 2023-01-03.

First author: WANG Zhenyu (2002—), male, Undergraduate.

E-mail: 1597870150@qq.com

Correspondent author: QIAO Jianghao (1984—), male, Ph.D., Lecturer.

E-mail: jianghao.qiao@cumt.edu.cn

研究表明, 光催化活性由大到小分别为: γ - Bi_2O_3 、 β - Bi_2O_3 、 α - Bi_2O_3 ^[12]。在标准温度和压力下, 只有 α - Bi_2O_3 和 β - Bi_2O_3 是稳定的, 而 γ - Bi_2O_3 不稳定, 因此对 α - Bi_2O_3 和 β - Bi_2O_3 的研究较多^[13]。同时单相 Bi_2O_3 中光生电子与空穴大量复合^[14-15], 成为影响其光催化效率的主要障碍。由 2 种或多种材料形成的半导体异质结结构可以促进光生电子和空穴 2 种载流子的有效分离^[16], 从而克服单组分光催化剂的局限性。目前的研究采用 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{SiO}_5$ ^[17]、 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ^[10]、 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$ ^[11, 18]、 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ^[9]和 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ ^[19-20]等异质结结构研究光催化性能。由于异质结由多种材料组成, 制备过程中容易出现原料自带杂质的引入、副产物和中间体的生成等问题。为此, 许多研究制备了 α/β - Bi_2O_3 ^[21-23]、 α/γ - Bi_2O_3 ^[24-25]等同质结光催化剂, 同样能促进载流子的分离, 展现出优异的光催化性能。

以往方法制备出的粉末状的 Bi_2O_3 光催化剂^[26-28], 在使用后难以从水体中分离出来, 容易造成催化剂的浪费和对水体的二次污染^[29]。为了解决回收难题, 许多研究采取了静电纺丝^[30-31]、静电喷雾^[32]等方法制备出分散均匀, 比表面积大的纳米多孔薄膜结构的光催化材料, 通过磁性回收^[33]或将纳米光催化材料固定在合适的载体上^[34-35]等方法, 使光催

化材料具有明显的循环利用优势。本工作在以前提出的等离子喷涂-化学气相沉积制备 Bi_2O_3 纳米多孔薄膜材料的基础上^[36], 进一步研究了通过热处理调节 Bi_2O_3 纳米多孔薄膜中 α 与 β 的相比比例的方法, 并探讨了对甲基橙和双酚 A 2 种环境污染物的光催化降解效果。

1 实验

1.1 Bi_2O_3 多孔薄膜的制备及薄膜的热处理

以球形铋粉($D_{10}=23.5\ \mu\text{m}$, $D_{50}=31.9\ \mu\text{m}$, $D_{90}=43.5\ \mu\text{m}$)为原料, 等离子射流为热源, 通过大气等离子喷涂-化学气相沉积技术^[36]制备 Bi_2O_3 薄膜。如图 1 所示, 等离子喷涂系统中电弧电流为 400 A, 电压为 60 V, 氢气流量为 50 L/h, 氩气流量为 2 000 L/h, 送粉速度约为 4 g/min, 喷涂时间 10 min。喷涂基体采用 0.2 mm 铝箔, 铜护罩用来聚集 Bi 蒸汽并起到导流作用, 并在喷射口前方固定钛板阻挡 Bi 液滴, 高温蒸汽在后方的铝箔上沉积得到纯净 Bi_2O_3 薄膜。实验中采用红外测温仪测量基体的温度, 测得近端温度为 400 °C, 远端温度为 220 °C。称取 10 mg Bi_2O_3 薄膜放入 6 个氧化铝坩埚中, 分别在温度 200、300、350、375、400、425、450、475、500 °C 的马弗炉中热处理 2 h, 自然冷却后取出。

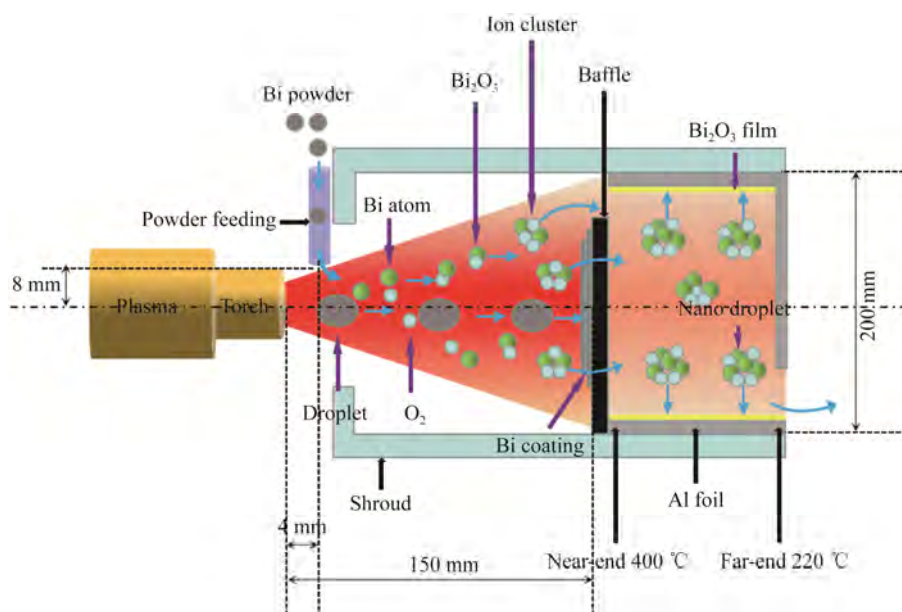


图 1 沉积护罩内的等离子喷涂-化学气相沉积 Bi_2O_3 工艺图

Fig. 1 Schema of plasma spray-chemical vapor deposition process of Bi_2O_3 in a chamber

1.2 Bi_2O_3 多孔薄膜的表征

采用场发射扫描电子显微镜(FESEM, SU8200, 日立)、高分辨率透射电镜(HR-TEM, JEM-2100F,

JEOL)观察 Bi_2O_3 形态, 高分辨率透射电镜图像进行快速 Fourier 变换(FFT)分析以确定 Bi_2O_3 纳米晶粒的物相。采用 X 射线衍射仪(XRD, D8 ADVANCE, 布

鲁克 AXS)进行整体物相分析, 扫描范围 2θ 从 20° 到 80° , 扫描速率为 $0.02^\circ/\text{s}$, 每步 2θ 增量为 0.02° 。使用紫外-可见光分光光度计(DRS, Cary300, 瓦里安)记录漫反射光谱, 扫描速率为 $600\text{ nm}/\text{min}$, 数据间隔为 1 nm 。

1.3 光催化降解甲基橙和双酚 A

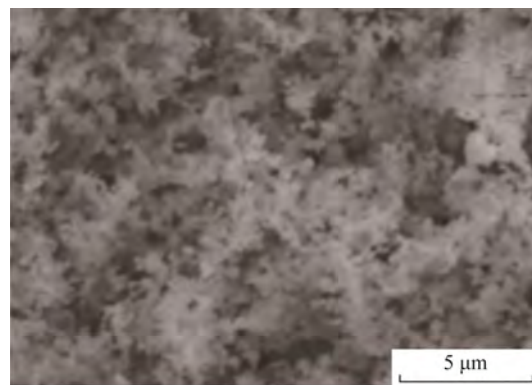
称取 10 mg 甲基橙(MO), 加入 1000 mL 去离子水溶解, 得到足量的 $10\text{ mg}/\text{L}$ MO 溶液。取 6 个干燥洁净的小烧杯, 量取 5 mL MO 溶液, 然后将 6 种不同温度热处理的 10 mg Bi_2O_3 薄膜分别加入烧杯中, 空白对照组为 5 mL 不加薄膜的 MO 溶液。将烧杯置于黑暗环境中进行暗反应 1 h , 达到吸附-解吸平衡。选用 2 个 8 W 的紫外灯为光源(单个照度约为 460 lux , 波长: 254 nm), 分别在紫外光照射 20、40、60、80、120、140 min 时停止光照, 静置 15 min , 取上层清液, 使用紫外-可见光分光光度计测量吸收光谱曲线。通过在甲基橙最大吸收波长处 $\lambda=465\text{ nm}$ ^[37] 的吸光峰计算染料降解率随时间的变化。取同一试样进行 5 次重复性试验, 测量其循环使用效率。

称取双酚 A (BPA) 0.0250 g 于 250 mL 棕色容量瓶中, 用无水乙醇溶解并定容至刻度, 配成浓度为 $100\text{ mg}/\text{L}$ 的双酚 A 标液, 使用时稀释至所需浓度。取若干个玻璃试管, 取双酚 A 标液并用去离子水稀释, 同时用 $0.1\text{ mol}/\text{L}$ NaOH 调节 $\text{pH}=7$ 得到不同浓度的溶液, 采用 UV-Vis 分光光度计测量其在最大吸收波长为 $\lambda=278\text{ nm}$ 的吸收峰强度, 从而得出其吸收光谱与浓度的关系。采用约 10 mg Bi_2O_3 薄膜降解 5 mL 双酚 A 溶液, 分别在紫外光照射 30、60、90、120、150、180、210、240 min 时测定吸收光谱。

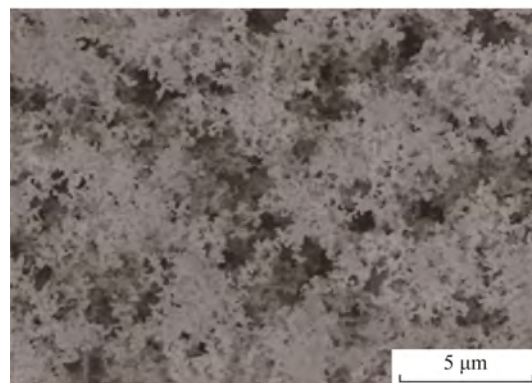
2 结果与讨论

2.1 沉积温度对于 Bi_2O_3 薄膜形貌和成分的影响

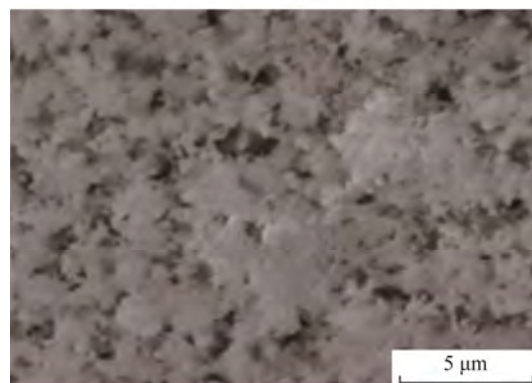
采用红外测温仪测量了沉积温度, 从喷嘴的不同轴向距离来看, 不同轴向距离 Bi_2O_3 薄膜的沉积温度不同, 近端挡板后的温度为 400°C , 远端出口处温度为 220°C 。图 2 为不同沉积温度下的 SEM 照片。由图 2 可见, 所有薄膜都呈现细小的颗粒形成的近似枝晶的雪花状结构, 其颗粒均达到亚微米级别以下。由于其尺寸远小于平均粒径为 $32.7\text{ }\mu\text{m}$ 的原始 Bi 粉, 而且在实验中也架设了挡板可以挡住 Bi 熔滴, 可以推断出薄膜为气相沉积成的。图 1 描述了 Bi 粉在等离子射流中加热汽化, 然后和氧气结合生成 Bi_2O_3 , 最后沉积在铝箔上的过程。由于新生成 Bi_2O_3 的沸点(1890°C)高于 Bi 的沸点(1560°C),



(a) Bi_2O_3 films deposited at 220°C



(b) Bi_2O_3 films deposited at 300°C



(c) Bi_2O_3 films deposited at 400°C

图 2 在 220°C (a)、 300°C (b) 和 400°C (c) 沉积温度下 Bi_2O_3 薄膜的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of Bi_2O_3 films at the deposition temperatures of 220°C (a), 300°C (b) and 400°C (c)

造成新生成的 Bi_2O_3 蒸汽处于过饱和状态, 易于发生形核, 因此晶粒尺寸较小。而在 Bi 蒸汽飞行的过程中环境温度较低, 造成生长界面负的温度梯度, 因此形成了近似树枝晶的形貌。对比不同沉积温度的薄膜可以发现, 220°C 沉积温度条件下, 薄膜呈现枝晶形貌, 颗粒之间有明显的孔隙。 300°C 沉积温度条件下, 薄膜仍呈现枝晶形貌, 但颗粒之间的孔隙变小, 薄膜致密度增大。 400°C 沉积温度条件

下, 薄膜孔隙进一步变小甚至愈合, 颗粒与颗粒之间连成了片状结构, 薄膜致密度进一步增大。可见随着沉积温度的增大, 周围环境温度提高造成负温度梯度的减小, 因此 Bi_2O_3 薄膜的枝晶形貌逐步向平面生长过渡, 出现了许多颗粒与颗粒之间连成片的趋势, 导致薄膜孔隙不断变小、愈合, 致密度增大。

图 3 为不同铝箔基体温度下取得的 3 份样品 Bi_2O_3 薄膜的 XRD 谱。由图 3 可见, 衍射峰只对应于 Bi_2O_3 的 2 个相, 单斜结构的 α - Bi_2O_3 (JCPDS 76-1730) 和四方结构的 β - Bi_2O_3 (JCPDS 74-1374), 从图中未发现 Bi 的衍射峰, 表明 Bi 蒸汽发生了充分的氧化, 生成了纯净的 Bi_2O_3 薄膜。 α -和 β - Bi_2O_3 衍射峰 2θ 角并未发生明显偏移, 说明生成的 Bi_2O_3 无明显的掺杂晶体缺陷; 而且衍射峰的相对强度也能和标准卡片对应, 这说明 Bi_2O_3 不存在定向生长情况。 α - Bi_2O_3 、 β - Bi_2O_3 两相质量比可以通过 RIR 方法^[38-39] 用如下公式计算:

$$\omega_{\alpha} / \omega_{\beta} = I_{\alpha} / I_{\beta} \cdot (RIR_{\beta} / RIR_{\alpha}) \quad (1)$$

其中: α - Bi_2O_3 的 RIR 为 7.59; β - Bi_2O_3 的 RIR 为 21.62; I_{α} 、 I_{β} 分别为 α - Bi_2O_3 和 β - Bi_2O_3 最强峰(120)和(221)的峰强度。根据式(1)可计算不同沉积温度试样中 α - Bi_2O_3 与 β - Bi_2O_3 的质量比。分别计算得到沉积温度 220 °C 试样中 α 相占 9.4%, β 相占 90.6%; 300 °C 试样中 α 相占 34.2%, β 相占 65.8%; 400 °C 试样中 α 相占 91.4%, β 相占 8.6%。上述研究表明, 在制备过程中沉积温度会显著影响薄膜中 α 与 β 相的比例, 沉积温度升高, α 相明显增多。结合 SEM 的分析发现, 沉积温度也会影响薄膜形貌。为了单独研究薄膜的相比例对于其光催化性能的影响, 后

续采用热处理的方法实现改变相比例的目的。选用 300 °C 沉积温度下的薄膜作为后续热处理的样品, 一方面是因为沉积温度对沉积效率有明显的影响, 220 °C 时的沉积效率太低, 不能满足实验要求。而 300 °C 时的沉积效率较高, 满足实验要求; 另一方面是因为后续要进行 β - Bi_2O_3 转变为 α - Bi_2O_3 的研究, 所选用的样品需要含较多的 β 相。400 °C 时的 β 相占 8.6%, 含量过少, 不符合要求, 而 300 °C 时的样品中 β 相占 65.8%, 符合要求。

2.2 热处理温度对于 Bi_2O_3 薄膜形貌和成分的影响

从上述研究可以发现, 该 β - Bi_2O_3 在 300~400 °C 会有较为明显的转变趋势。因而为了观察热处理对薄膜形貌是否有影响, 将分别在 375、425、475 °C 热处理 2 h 后的薄膜试样的表面形貌与原始 300 °C 基体温度得到的试样进行对比, 结果如图 4 所示。图 4a 是原始试样的 SEM 照片, 原始试样由粒径从 65 nm 到 267 nm 的纳米粒子组成, 且表面镶嵌有直径几到几十纳米的颗粒。由图 4b 可见, 375 °C 热处理后, 发现表面出现了许多针状物, 这类针状物正在以枝晶的形式生长, 结合后面计算的 375 °C 试样中 α 相 Bi_2O_3 已经占到 77.2%, 推测这些针状物是新长成的 α - Bi_2O_3 。而到 425 °C 时, 这些针状物相互交连已经长成纳米片状, 如图 4c 所示。到 475 °C 时, 发现这些纳米针状和纳米片已经消失不见, 说明 α - Bi_2O_3 转化已经比较完全, 又恢复到和原始试样一样的形貌, 如图 4d 所示。这些纳米针和纳米片的出现增大了 Bi_2O_3 的比表面积, 有利于提高光催化性能。虽然微观形貌发生改变, 但仍呈现出多孔结构。

图 5 为不同温度热处理后及原始试样 Bi_2O_3 薄膜的 XRD 谱。 α - Bi_2O_3 和 β - Bi_2O_3 最强峰分别为 27.48° 的(120)晶面和 27.99° 的(221)晶面。由图 5 可见, 随着温度的升高, β - Bi_2O_3 最强峰强度逐渐降低, 而 α - Bi_2O_3 最强峰强度逐渐升高, 这表明 β - Bi_2O_3 转变为 α - Bi_2O_3 的比例逐渐升高。原始试样中两相 $I_{\alpha}(120)/I_{\beta}(221)$ 主峰强度比为 11/56, 两相质量比可以通过式(1)计算。

由式(1)计算得到原始试样和不同热处理温度试样中 α - Bi_2O_3 与 β - Bi_2O_3 的质量比, 如图 6 所示。原始试样中 α 相占 34.2%, β 相占 65.8%, 而在 200 °C 和 300 °C 热处理的试样中, α 相的占比略微有所提高, 分别为 35.9% 和 36.2%, 这说明在 300 °C 以下热处理, β 相向 α 相的转变很慢。但当热处理温度提高到 350 °C 时, α 相的占比大幅度提高到 72.0%, 这说明 β 相向 α 相的转变温度在 300~350 °C 范围内,

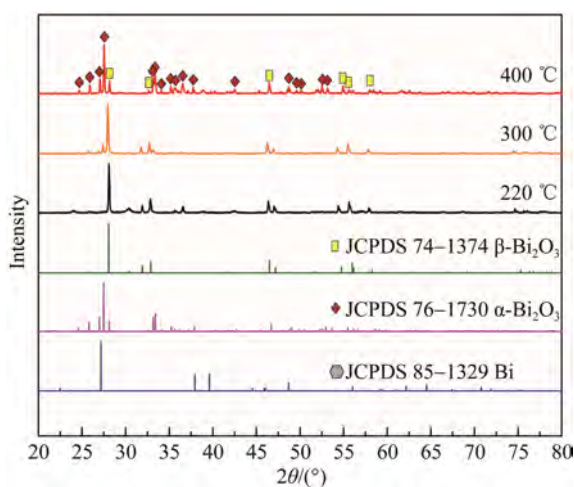


图 3 3 个铝箔基体温度得到的 Bi_2O_3 薄膜的 XRD 谱
Fig. 3 XRD patterns of Bi_2O_3 films obtained with three substrate temperatures of aluminum foil

这与已报道的结果相符^[23]。继续增加热处理温度, α 相的占比明显增加, 至 500 °C 热处理时, α 相可占到 92.0%, β 相仅占 8.0%。

2.3 透射电子显微镜分析

通过 SEM 扫描电子显微镜的观察, 推测 375 °C

至 425 °C 时长出的纳米片状结构为新生成的 α - Bi_2O_3 , 故进行透射电子显微镜分析, 对 Bi_2O_3 颗粒和晶体结构做进一步观察与测定。通过对轮廓区域进行快速 Fourier 变换(FFT), 测量晶面之间的距离和角度, 然后通过这些测量来判断晶面指数, 进而确定物质

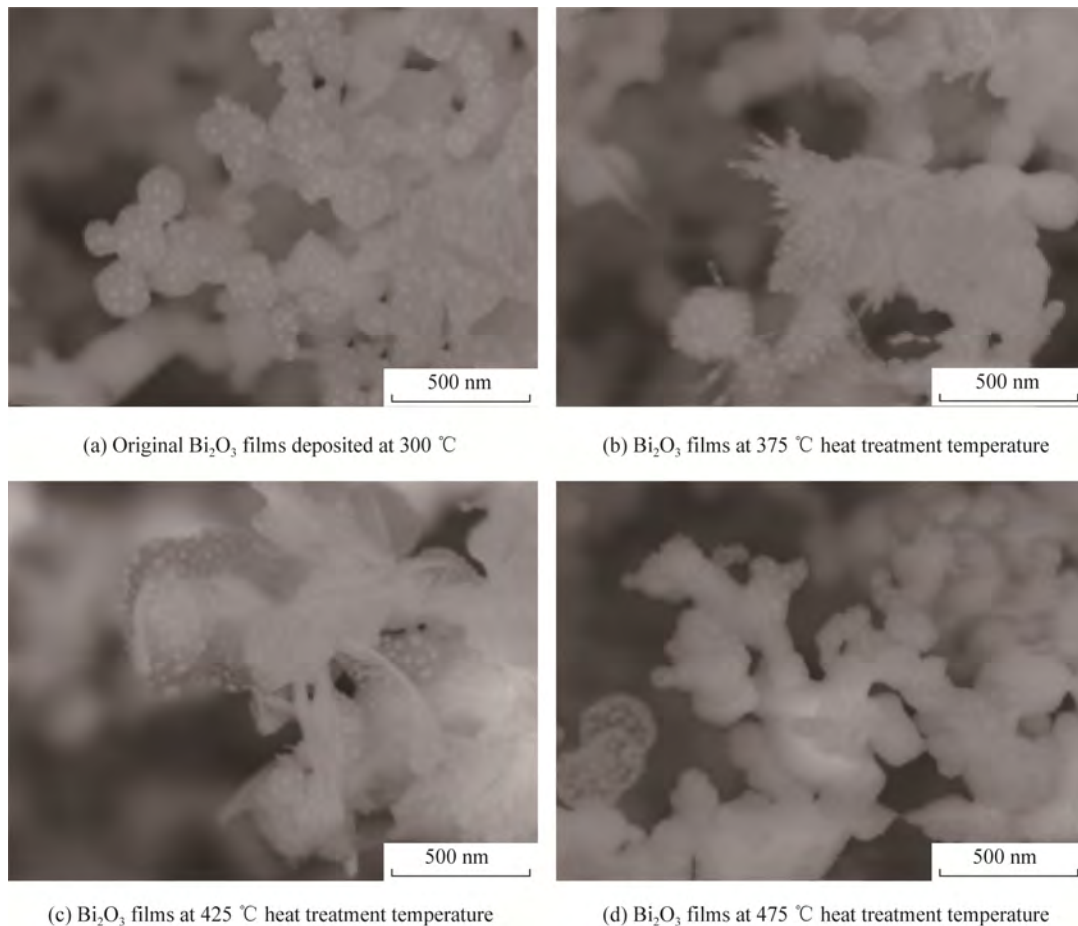


图 4 原始 300 °C 基体温度沉积的 Bi_2O_3 薄膜和 375 °C、425 °C、475 °C 热处理后形貌对比

Fig. 4 Comparison of morphology among original Bi_2O_3 film deposited at 300 °C and after heat treatment at 375 °C, 425 °C, 475 °C

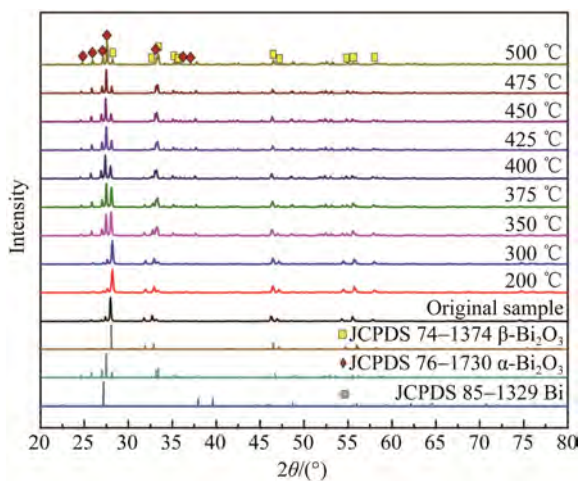


图 5 不同温度热处理后及原始试样 Bi_2O_3 薄膜的 XRD 谱
Fig. 5 XRD patterns of Bi_2O_3 film after heat treatment at different temperatures and original samples

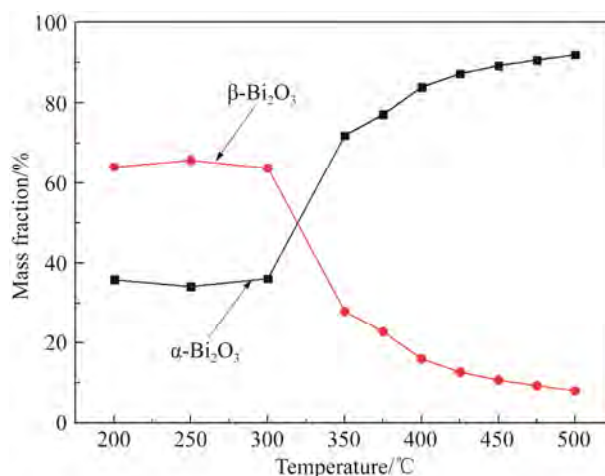


图 6 不同温度热处理后 α - Bi_2O_3 和 β - Bi_2O_3 质量百分比变化
Fig. 6 Changes in the mass percent of α - Bi_2O_3 and β - Bi_2O_3 after heat treatment at different temperatures

的类型。图 7a 是薄膜剥离的粉末颗粒的 TEM 照片, 可以看出其 Bi_2O_3 晶粒为不规则近球形或棒状, 长轴尺寸在几十到几百纳米之间, 与 SEM 实验结果相符。图 7b 和图 7c 为图 7a 框中区域的高分辨透射电子显微镜照片(HR-TEM), 该区域为薄片状的晶粒。图 7b 下方颗粒的晶面间距为 0.307 nm, 符合 β - Bi_2O_3

的(301)晶面。图 7b 中轮廓区域 I 标出了由母相晶粒中新生长的晶坯, 对其进行放大发现, 区域 I 所示晶面间距为 0.317 nm, 对应于 α - Bi_2O_3 的(121)晶面。图 7F₁ 是区域 I 的 FFT 图, 符合 α - Bi_2O_3 的(121)、(201)、 $(\bar{1}20)$ 3 组晶面, 可以确定 b 部分新生成的晶坯为 α - Bi_2O_3 , 说明在 425 °C 热处理时有 α - Bi_2O_3 的生成。

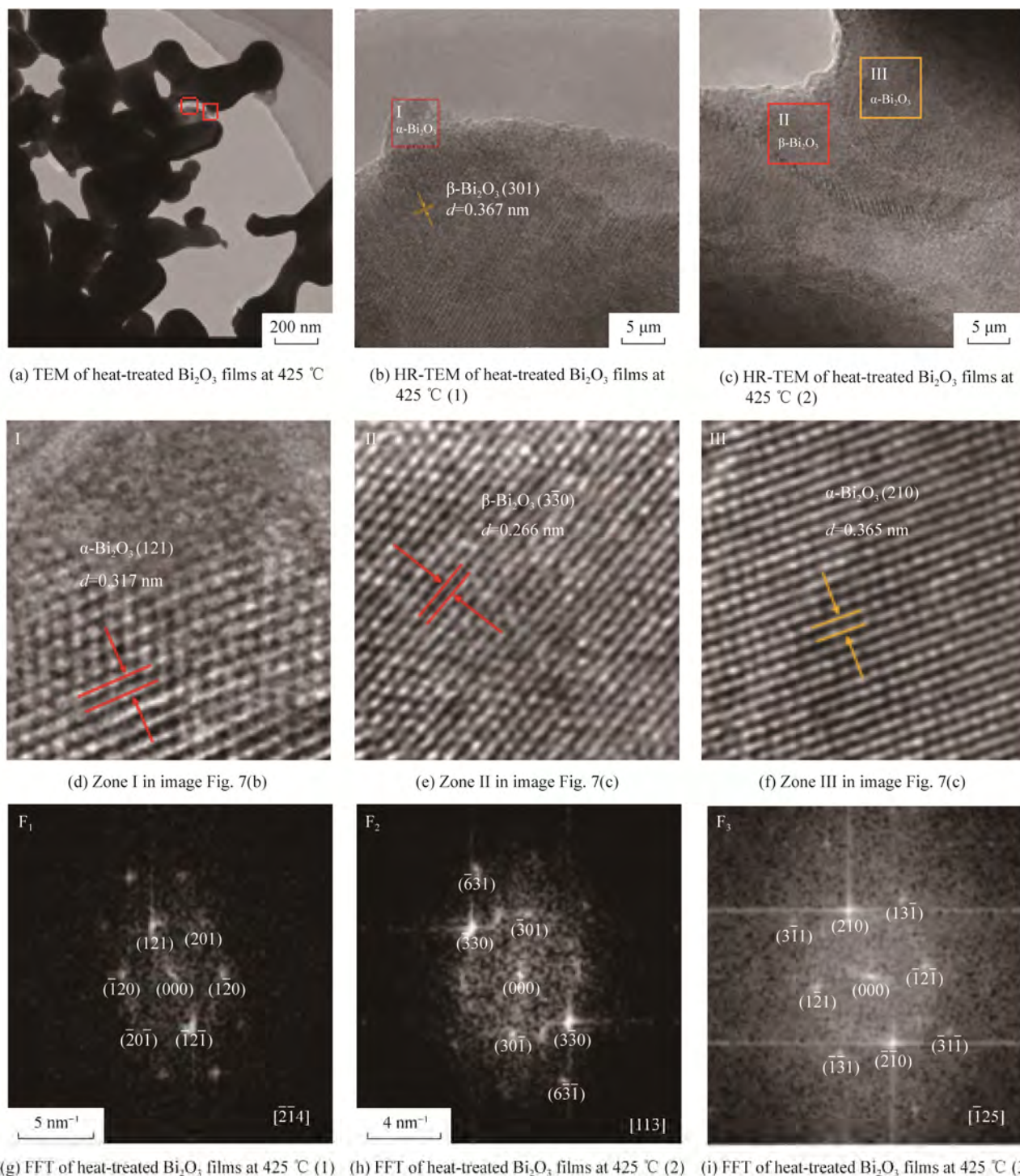


图 7 425 °C 热处理 Bi_2O_3 薄膜的透射电子显微镜图, 高分辨透射电子显微镜图和相应区域 I、II、III 的(F₁、F₂、F₃)快速 Fourier 变换图

Fig. 7 TEM, HR-TEM and (F₁, F₂, F₃) FFT of heat-treated Bi_2O_3 films at 425 °C

图 7c 为图 7a 框中另一个区域的 HR-TEM 照片, 对图 7c 中轮廓区域 II 进行放大发现, 区域 II 所示晶面间距为 0.266 nm, 对应于 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 的(330)晶面; 对图 7c 中轮廓区域 III 进行放大发现, 区域 III 所示晶面间距为 0.365 nm, 对应于 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 的(210)晶面。对区域 II 和 III 分别做 FFT, 结果发现区域 II 的 FFT 符合 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 的(301)、(631)、(330) 3 组晶面, 而区域 III 的 FFT 符合 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 的(131)、(210)、(311)、(121) 4 组晶面。由图 7c 可以看出, $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 与 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 晶粒有明显的共格晶界, 一方面说明薄膜中存在同质结结构, 二者结合良好; 另一方面, 共格界面可以证明此 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 是在热处理时由 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 转化生成的。因此, 结合 SEM 和 TEM 结果可以得出, 350 °C 至 425 °C 时 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 转化成 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, 且通过 SEM 透射电子显微镜观察到的纳米片是 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 。

2.4 漫反射光谱分析

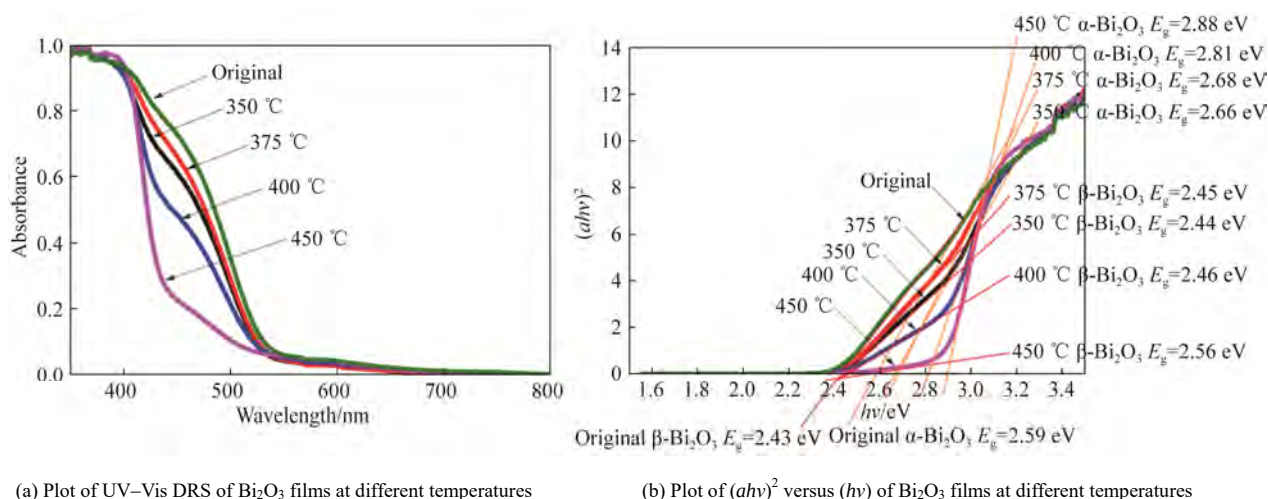
根据图 8a, 利用 Tauc Plot 法, 根据以下公式:

$$h\nu = hc/\lambda = 1240/\lambda \quad (2)$$

$$(ah\nu)^2 = a^2 \times (h\nu)^2 \quad (3)$$

将图 8a 中的波长 λ 转换为光子能量 $h\nu$, 吸光度 a 转换为 $(ah\nu)^2$, 绘制出 $h\nu$ 与 $(ah\nu)^2$ 的关系图。其中: h 为 Planck 常数; c 为光速; λ 为波长; ν 为光的频率。如图 8b 所示, 对 $h\nu$ 与 $(ah\nu)^2$ 的关系曲线进行线性拟合, 线性拟合线与 x 轴的交点为禁带宽度。参考以往文献的处理方法^[40], 图 8b 中作出不同热处理温度下对应的拟合直线, 可得到与 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 和 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 分别对应的禁带宽度。

由图 8a 可以看出, 随着热处理温度的升高, Bi_2O_3 薄膜材料的吸收带边不断左移, 光吸收范围逐渐减小, 原因是 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 不断转变为 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, 相比例的变化造成材料吸光度的改变。由图 8b 可以看出, 随着热处理温度的升高, $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 和 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 的禁带宽度都不断增大。



(a) Plot of UV-Vis DRS of Bi_2O_3 films at different temperatures

(b) Plot of $(ah\nu)^2$ versus $(h\nu)$ of Bi_2O_3 films at different temperatures

图 8 Bi_2O_3 薄膜在不同温度下的紫外-可见光漫反射光谱和 $(ah\nu)^2$ 与光子能量 $(h\nu)$ 的关系图
Fig. 8 Plots of UV-Vis DRS and $(ah\nu)^2$ versus photon energy $(h\nu)$ of Bi_2O_3 films at different temperatures

在前文 TEM 测试中, 观察到 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 与 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 晶粒之间有明显的共格晶界, 这种晶界的产生必然会造成晶格的畸变。而晶格畸变后晶格常数的变化会对禁带宽度造成一定影响^[41-42], 所以薄膜中 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 与 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 2 个单独相的禁带宽度都发生了变化。为了证明 Bi_2O_3 薄膜中确实发生了晶格畸变, 选取了前文图 5 XRD 谱的 26.5° 到 28.5° 区间进行放大得到图 9, 发现 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 和 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 的衍射峰都向左偏移, 这说明 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 和 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 的晶格常数都变大, 因此 2 个相的禁带宽度也都增大。由图 9 可见, $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 禁带宽度变化较大, 而 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 的禁带宽度变化较小, 原因是: $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 是由 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 转

变而来的, 因此每个 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 和 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 之间都存在着共格晶界, 都发生了晶格畸变, 而未发生相转变的 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 却不一定和 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 共格, 因此 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 较 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 的禁带宽度受晶格畸变的影响更大。但 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 和 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 的禁带宽度始终在 2.4 eV 到 2.9 eV 之间, 与文献吻合较好^[43-44]。

2.5 光催化降解性能分析

2.5.1 甲基橙降解性能分析 通过研究不同温度热处理过的薄膜降解甲基橙溶液(MO)的光催化活性, 探究不同 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 与 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 不同比例形成的同质结对其光催化活性的影响。有文献指出, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 比 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 呈现更好的光催化活性^[45-46], 但是光生

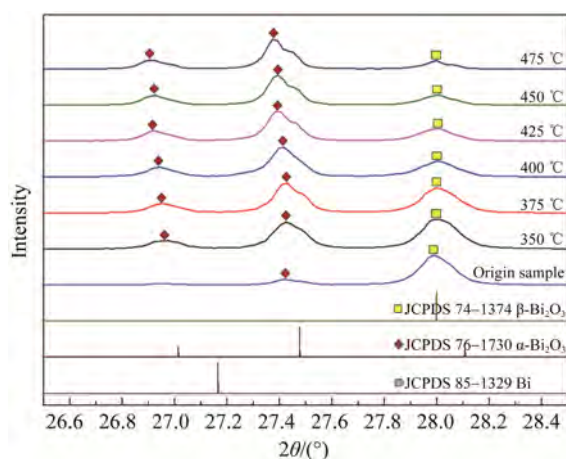


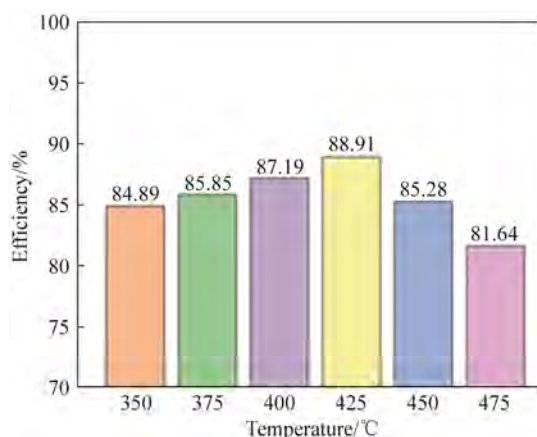
图 9 图 5 XRD 谱从 26.5° 到 28.5° 的局部放大图

Fig. 9 Details of XRD patterns from 26.5° to 28.5° in Fig. 5

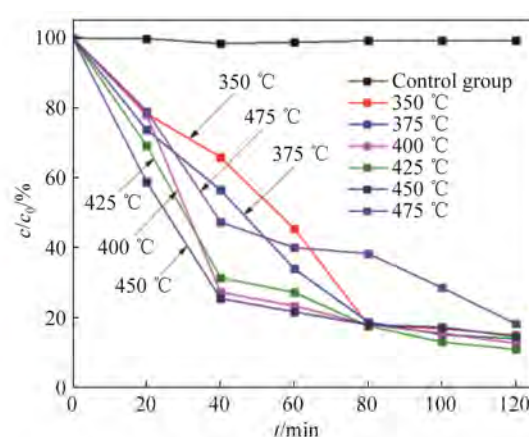
电子和空穴的高复合率使单一组分的催化剂效率低下。而通过热处理后的 Bi_2O_3 薄膜, α 和 β 相的存在形成的半导体同质结能够促进载流子有效分离, 从而表现出良好的光催化效率。实验光源为 2 个 8 W 的紫外照射光源, 通过紫外可见分光光度计(UV-Vis)观察其吸收光谱。图 10a 为 6 个试样 120 min 时对 MO 的降解率, 分别为 84.89%、85.85%、87.19%、88.91%、85.28%、81.64%, 这个结果说明有同质结存在下, 能克服单一光催化剂效率不高的缺点。降解率虽然差别不大, 但是随着热处理温度的升高, 降解率先升高后降低, 在 425 °C 处降解率达到最大, 说明在此温度下, 形成的同质结抑制光生电子和空穴的复合效果最好。后续循环实验和降解双酚 A 的实验均使用此试样进行。图 10b 为不同温度热处理试样对 MO 的去除率曲线, 选取特征明显的 40 min

和 120 min 时间节点进行观察分析, 发现在 40 min 时, 350、375、475 °C 热处理后的 Bi_2O_3 薄膜降解率比较低, 而 400、425、450 °C 的 Bi_2O_3 薄膜降解率明显提高, 原因是 400、425、450 °C 热处理后的薄膜中 α - Bi_2O_3 的形貌是针状或片状, 吸附能力提高, 而且 α - Bi_2O_3 的质量分数增多, 与 β - Bi_2O_3 形成了大量的同质结结构, 相同条件下能发生更多的界面反应, 因此降解率更高。但 475 °C 热处理后 α - Bi_2O_3 的形貌变成了球形, 比表面积降低, 吸附能力下降, 因此降解效率也不高。而随着时间进行, 当 MO 浓度达到 20% 左右时, 6 个热处理温度下的 Bi_2O_3 薄膜降解率都逐渐趋于平缓, 一方面原因是: 降解生成的其它产物, 附着在薄膜材料的孔隙内部, 难以扩散出, 阻止了进一步的界面反应; 另一方面原因是: 随着降解进行, 溶液中 MO 的浓度越来越低, 溶液与薄膜孔道内的浓度梯度越来越小, 因此扩散速度也越来越小。同时可以看出, 在 120 min 时, 425 °C 热处理后的薄膜降解率最大, 光催化降解效果最好, 该热处理温度下薄膜的 α 和 β 相占比分别为 87.3% 和 12.7%; 而 475 °C 热处理后的薄膜在 120 min 时降解率最小, 光催化降解效果最差, 该热处理温度下薄膜的 α 和 β 相占比分别为 90.7% 和 9.3%, 原因是该热处理温度下的薄膜中 α - Bi_2O_3 含量太多, 反而破坏了良好的同质结结构。

光催化剂在降解过程中表面钝化和光分解会降低其降解效率^[47]。由于经 425 °C 热处理的薄膜光催化性能最好, 所以采用该薄膜进行进一步的循环性能测试。降解时间为 120 min, 重复降解 5 次, 结果如图 11 所示。通过数据处理得到 5 次循环的降解效



(a) Histogram of 120 min MO degradation efficiency



(b) Curve diagram of MO removal rate of heat treated films at different temperatures

图 10 Bi_2O_3 薄膜对 MO 的 120 min 降解效率柱状图和不同温度热处理薄膜对 MO 的去除率曲线

Fig. 10 Histogram of 120 min MO degradation efficiency and curve diagram of MO removal rate of heat treated films at different temperatures

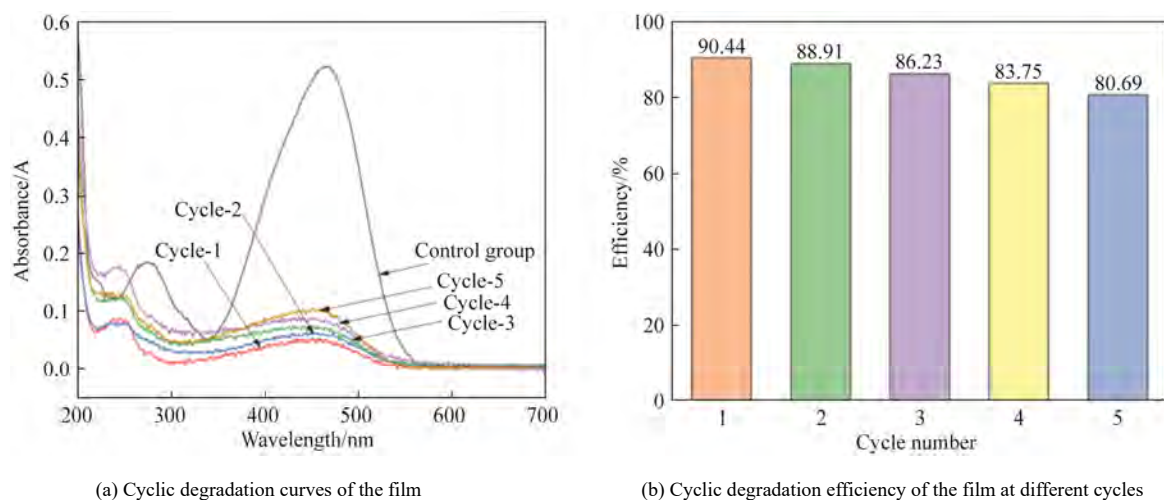


图 11 425 °C 热处理薄膜的循环降解性能

Fig. 11 Cyclic degradation properties of the film heat treated at 425 °C

率分别为 90.44%、88.91%、86.23%、83.75%、80.69%。可以看出经过 5 次循环，对 MO 的降解效率仍可以达到第 1 次的 89% 左右，证明此催化剂具有良好的稳定性。

2.5.2 双酚 A 降解效果分析 双酚 A 是一种酚类环境激素，对人体代谢和分泌过程会造成危害，因此选用双酚 A 作为光催化降解的对象。双酚 A 对紫外线有较强的吸收作用，通过紫外分光光度法，绘制双酚 A 标准曲线，得出双酚 A 吸收波长 λ 和浓度 c 符合线性方程 $c=0.021\ 85\lambda-0.052\ 67$ 。随后通过吸收值的大小，求出双酚 A 的含量^[48]。

图 12 为 425 °C 热处理后薄膜加到双酚 A 溶液中随时间降解吸收光谱的变化和降解率随时间的变

化图。由图 12a 可见，随降解时间的增加，其 278 nm 处的吸光度逐渐降低，曲线的峰随之下降低，当降解时间到 210 min 左右时，时间再增加，曲线下降不明显，表明 210 min 左右，BPA 已经降解达到平衡。根据式(4)：

$$\eta = \frac{c_0 - c}{c_0} \times 100 \quad (4)$$

计算降解率，得到时间和降解率的柱状图。其中： η 为降解率； c_0 为双酚 A 溶液的初始浓度； c 为某时刻双酚 A 溶液的浓度。由图 12b 可见，到 210 min 时，BPA 已经降解了 84% 左右，表明得到的热处理后 Bi_2O_3 薄膜的对 BPA 的降解性能良好，有良好的应用前景。

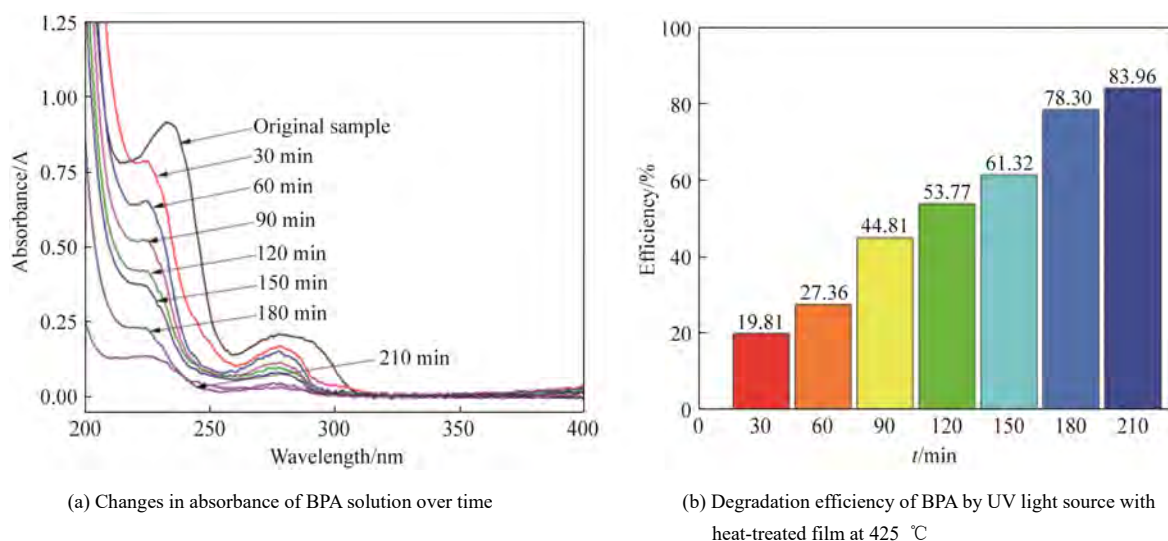


图 12 425 °C 热处理薄膜在紫外光源下降解 BPA

Fig. 12 Degradation of BPA by UV light source with the heat-treated film at 425 °C

3 结论

利用等离子喷涂-化学气相沉积法制备 Bi_2O_3 薄膜。通过改变沉积温度和热处理温度探究其对 Bi_2O_3 薄膜形貌和成分的影响, 并探究了同质结 Bi_2O_3 光催化降解 MO 和 BPA 的性能。结果表明: 随着沉积温度从 220 °C 变化到 400 °C, Bi_2O_3 薄膜由雪花状枝晶生长逐渐过渡为平面生长, 致密度变大, 同时 α 相比例增大, β 相比例减少。从 200 °C 到 500 °C 热处理的结果分析发现, α 相的比例从 34.2% 提高到 92.0%; 375 °C 至 425 °C 时从 β - Bi_2O_3 中长出来的纳米片状结构为 α - Bi_2O_3 。随着热处理温度的提高, α - Bi_2O_3 和 β - Bi_2O_3 的禁带宽度都有所增加。最后用不同 α - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\beta$ - Bi_2O_3 比例的 Bi_2O_3 薄膜光催化降解甲基橙和双酚 A, 观察到热处理温度为 425 °C, 形成的 α 相比例为 87.3% 的同质结 Bi_2O_3 薄膜光催化效果最好。

参考文献:

- [1] 刘杨琼, 李红卫, 江俊俊, 等. Bi_2O_3 掺杂 $\text{Sr}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{TiO}_3$ 基陶瓷结构与介电性能的研究[J]. 人工晶体学报, 2020, 49(3): 555–559.
LIU Yangqiong, LI Hongwei, JIANG Junjun, et al. J Synth Cryst (in Chinese), 2020, 49(3): 555–559.
- [2] 肖谧, 杨朝, 钟小蓉, 等. Bi_2O_3 掺杂对 $\text{AgNb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2}\text{O}_3$ 陶瓷结构和介电性能的影响(英文)[J]. 无机化学学报, 2014, 30(3): 649–653.
XIAO Mi, YANG Chao, ZHONG Xiaorong, et al. J Inorg Chem (in Chinese), 2014, 30(3): 649–653.
- [3] ASTUTI Y, WIDIYANDARI H, ZAQIA F A, et al. Physicochemical characteristics and electrical conductivity of bismuth oxide/activated carbon composite[J]. IOP Conf Ser: Mater Sci Eng, 2021, 1053(1): 012014.
- [4] 董月芬. 锂离子电池负极材料石墨烯复合氧化铋的电化学性能研究[J]. 无机盐工业, 2018, 50(4): 23–26.
DONG Yuefen. Inorg Chem Ind (in Chinese), 2018, 50(4): 23–26.
- [5] 陈凯, 沈志超, 赵雁雁, 等. $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - Bi_2O_3 - WO_3 玻璃的光学性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(9): 3168–3173.
CHEN Kai, SHEN Zhichao, ZHAO Yanyan, et al. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2017, 36(9): 3168–3173.
- [6] 唐安江, 王明媚, 韦德举. 双掺杂 Bi_2O_3 电解质的合成及其电性能测试[J]. 应用化工, 2014, 43(6): 1089–1092.
TANG Anjiang, WANG Mingmei, WEI Deju. Appl Chem Ind (in Chinese), 2014, 43(6): 1089–1092.
- [7] 刘建科, 陈姣姣, 曹文斌, 等. SiO_2 掺杂对 $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ 基压敏陶瓷电学性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(9): 2366–2373.
LIU Jianke, CHEN Jiaojiao, CAO Wenbin, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(9): 2366–2373.
- [8] 林盼盼, 林铁松, 何鹏, 等. Bi_2O_3 - ZnO-SiO_2 - B_2O_3 玻璃钎料连接铁氧体/钛酸镁陶瓷接头性能[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(9): 1329–1334.
LIN Panpan, LIN Tiesong, HE Peng, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(9): 1329–1334.
- [9] 王子衿, 刘芳洋, 贾明, 等. 新型 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 光阳极的制备及其光电催化降解有机物性能[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(5): 1320–1329.
WANG Zijin, LIU Fangyang, JIA Ming, et al. Chin J Nonferrous Met (in Chinese), 2021, 31(5): 1320–1329.
- [10] 胡明江, 吕春旺, 赵丽霞, 等. Bi_2O_3 - TiO_2 异质结纳米纤维对甲苯催化发光性能研究[J]. 分析化学, 2022, 50(7): 1103–1111.
HU Mingjiang, LYU Chunwang, ZHAO Lixia, et al. Chin J Anal Chem (in Chinese), 2022, 50(7): 1103–1111.
- [11] 高艳林, 景红霞, 李龙祥, 等. 溶剂热法制备 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$ 复合光催化材料及对四环素的降解应用[J]. 复合材料学报, 2022, 39(2): 677–684.
GAO Yanlin, JING Hongxia, LI Longxiang, et al. Acta Mater Compos Sin (in Chinese), 2022, 39(2): 677–684.
- [12] LU S S, WU T, LIU Y N, et al. All-solid Z-scheme $\text{Bi}/\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{O-doped g-C}_3\text{N}_4$ heterojunction with Bi as electron shuttle for visible-light photocatalysis[J]. J Alloys Compd, 2022, 911: 164980.
- [13] VEGA-MENDOZA M S, LUÉVANO-HIPÓLITO E, TORRES-MARTÍNEZ LETICIA M. Design and fabrication of photocatalytic coatings with α/β - Bi_2O_3 and recycled-fly ash for environmental remediation and solar fuel generation[J]. Ceram Int, 2021, 47(19): 26907–26918.
- [14] 李小燕, 何登武, 李冠超, 等. Bi_2O_3 - Bi_2WO_6 直接 Z-scheme 异质结的制备、表征及光催化还原 U(VI) 的性能[J]. 复合材料学报, 2021, 38(8): 2646–2654.
LI Xiaoyan, HE Dengwu, LI Guanchao, et al. Acta Mater Compos Sin (in Chinese), 2021, 38(8): 2646–2654.
- [15] 张轩, 郑丽君. 光解水制氢单相催化剂研究进展[J]. 化工进展, 2021, 40(增刊 1): 215–222.
ZHANG Xuan, ZHENG Lijun. Chem Ind Eng Prog (in Chinese), 2021, 40(Suppl 1): 215–222.
- [16] 韩煦, 王雷磊, 王磊, 等. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 改性空心玻璃微球/ ZnIn_2S_4 复合催化剂的制备及增强型光催化性能[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(7): 1097–1106.
HAN Xu, WANG Leilei, WANG Lei, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(7): 1097–1106.
- [17] 聂涛, 余婧, 陈霖, 等. 剥离蒙脱石表面原位构建 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{SiO}_5$ 异质结及其光催化活性[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(10): 2778–2789.
NIE Tao, YU Jing, CHEN Ben, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(10): 2778–2789.
- [18] JIANG X C, TAN H Y, SHI X Y, et al. Preparation of $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$ step-scheme heterojunction photocatalysts and their degradation mechanism of methylene blue[J]. J Wuhan Univ Tech (Mater Sci), 2022, 37(5): 801–806.
- [19] ZHONG C W, WEI W, HE H, et al. The photocatalytic performance of ternary $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ heterojunction composite for degradation of organic pollutants under visible and ultraviolet light[J]. J Mater Sci, 2021, 32(2): 2146–2157.
- [20] 谢若兰, 何欢, 杨世利, 等. TiO_2 - $\text{g-C}_3\text{N}_4$ - Bi_2O_3 复合异质结构催化材料在水处理中的应用[J]. 复合材料学报, 2021, 38(9): 3036–3044.
XIE Ruolan, HE Huan, YANG Shili, et al. Acta Mater Compos Sin (in Chinese), 2021, 38(9): 3036–3044.
- [21] GADHI T A, HERNÁNDEZ-GORDILLO A, BIZARRO M, et al. Efficient α/β - Bi_2O_3 composite for the sequential photodegradation of two-dyes mixture[J]. Ceram Int, 2016, 42(11): 13065–13073.
- [22] HOU J G, YANG C, WANG Z, et al. In situ synthesis of α/β phase heterojunction on Bi_2O_3 nanowires with exceptional visible-light photocatalytic performance[J]. Appl Catal B, 2013, 142–143: 504–511.
- [23] LIM G D, YOO J H, JI M, et al. Visible light driven photocatalytic

- degradation enhanced by α/β phase heterojunctions on electrospun Bi_2O_3 nanofibers[J]. *J Alloys Compd*, 2019, 806: 1060–1067.
- [24] SONKUSARE V N, CHAUDHARY R G, BHUSARI G S, et al. Microwave-mediated synthesis, photocatalytic degradation and antibacterial activity of $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ microflowers/novel $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ microspindles[J]. *Nano Struct Nano Objects*, 2018, 13: 121–131.
- [25] SUN Y Y, WANG W Z, ZHANG L, et al. Design and controllable synthesis of $\alpha\text{-}\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ homojunction with synergetic effect on photocatalytic activity[J]. *Chem Eng J*, 2012, 211–212: 161–167.
- [26] 袁亦雷, 谢水波, 刘岳林, 等. $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料光催化还原水中 U(VI) [J]. *化工环保*, 2022, 42(5): 609–615.
YUAN Yilei, XIE Shuibao, LIU Yuelin, et al. *Environ Prot Chem Ind* (in Chinese), 2022, 42(5): 609–615.
- [27] 丁鹏, 赵会微, 唐艳茹, 等. $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ni}_2\text{O}_3$ 粉末气相光催化降解苯[J]. *长春师范大学学报*, 2015, 34(2): 66–69.
DING Peng, ZHAO Huiwei, TANG Yanru, et al. *J Chang Norm Univ* (in Chinese), 2015, 34(2): 66–69.
- [28] 李焕, 张青红, 王宏志, 等. 氧化铋/硅藻土复合光催化剂的制备及其可见光催化性能[J]. *硅酸盐学报*, 2013, 41(4): 567–574.
LI Huan, ZHANG Qinghong, WANG Hongzhi, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2013, 41(4): 567–574.
- [29] 赵迁迁, 江峰, 尹丽, 等. $\text{Fe}_2\text{TiO}_5/\text{C}$ 空心球光催化剂的可见光光催化和重复利用性能研究[J]. *陶瓷学报*, 2020, 41(6): 945–953.
ZHAO Qianqian, JIANG Feng, YIN Li, et al. *J Ceram* (in Chinese), 2020, 41(6): 945–953.
- [30] 王琪, 李可, 吴益华, 等. 静电纺丝制备高疏水性的 CsPbBr_3 纳米晶聚甲基丙烯酸甲酯复合纤维薄膜[J]. *材料导报*, 2022, 36(16): 250–254.
WANG Qi, LI Ke, WU Yihua, et al. *Mater Rep* (in Chinese), 2022, 36(16): 250–254.
- [31] 钟嘉炜, 沈之川, 杨坤, 等. SiO_2 纳米纤维增强聚合物电解质的电化学性能[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(7): 1883–1889.
ZHONG Jiawei, SHEN Zhichuan, YANG Kun, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(7): 1883–1889.
- [32] 朱陈杰, 陈海权, 于有海. 静电喷雾法/原位洗脱法结合制备电致变色薄膜[J]. *材料工程*, 2022, 50(1): 109–116.
ZHU Chenjie, CHEN Haiquan, YU Youhai. *J Mater Eng* (in Chinese), 2022, 50(1): 109–116.
- [33] RAFIEE E, EAVANI S, KHODAYARI M. 可磁性回收纳米级负载型杂多酸催化剂用于水中生物活性化合物的绿色合成(英文)[J]. *催化学报*, 2013, 34(8): 1513–1518.
RAFIEE E, EAVANI S, KHODAYARI M. *Chin J Catal* (in Chinese), 2013, 34(8): 1513–1518.
- [34] 陶丽琴, 赵义侠, 康卫民, 等. 聚四氟乙烯超细纤维负载二氧化钛光催化性能[J]. *硅酸盐学报*, 2016, 44(1): 89–94.
TAO Liqin, ZHAO Yixia, KANG Weimin, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2016, 44(1): 89–94.
- [35] 张通, 宋焕玲, 丑凌军. 碳/金属氧化物复合材料的合成及催化应用研究进展[J]. *复合材料学报*, 2022, 39(2): 502–512.
ZHANG Tong, SONG Huanling, CHOU Lingjun. *Acta Mater Compos Sin* (in Chinese), 2022, 39(2): 502–512.
- [36] QIAO J H, CHEN K, LI S J, et al. Plasma spray–chemical vapor deposition of nanotextured film with α/β Bi_2O_3 heterostructure and photocatalytic degradation performance[J]. *Vacuum*, 2021, 188: 110206.
- [37] WANG C, TAN C, LV W Q, et al. Coherent $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ hetero-junction material through oriented growth as an efficient photo-catalyst for methyl orange degradation[J]. *Mater Today Chem*, 2018, 8: 36–41.
- [38] HUANG S J, ALI A N. Effects of heat treatment on the microstructure and microplastic deformation behavior of SiC particles reinforced AZ61 magnesium metal matrix composite[J]. *Mater Sci Eng A*, 2018, 711: 670–682.
- [39] ZHOU X, LIU D, BU H L, et al. XRD-based quantitative analysis of clay minerals using reference intensity ratios, mineral intensity factors, Rietveld, and full pattern summation methods: A critical review[J]. *Solid Earth Sci*, 2018, 3(1): 16–29.
- [40] BERA K K, MAJUMDAR R, CHAKRABORTY M, et al. Phase control synthesis of α , β and α/β Bi_2O_3 hetero-junction with enhanced and synergistic photocatalytic activity on degradation of toxic dye, Rhodamine-B under natural sunlight[J]. *J Hazard Mater*, 2018, 352: 182–191.
- [41] CAMMARATA A, KAINZ M, POLCAR T. Engineering width and directness of the band gap in diamond-based materials: an *ab initio* investigation towards electron-structure features control[J]. *Diam Relat Mater*, 2022, 128: 109237.
- [42] DING J F, YAO Q S, SUN H S, et al. Improved contact properties of graphene-metal hybrid interfaces by grain boundaries[J]. *Appl Surf Sci*, 2021, 563: 150392.
- [43] QIU Y F, YANG M L, FAN H B, et al. Phase-transitions of α - and $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ nanowires[J]. *Mater Lett*, 2011, 65(4): 780–782.
- [44] CHENG H F, HUANG B B, LU J B, 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(47): 15468.
- [45] ZHU S W, YANG C Y, LI F, et al. Improved photocatalytic $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{BiOCl}$ heterojunctions: One-step synthesis *via* an ionic-liquid assisted ultrasonic method and first-principles calculations[J]. *Mol Catal*, 2017, 435: 33–48.
- [46] LUO Y D, HUANG Q Q, LI B, et al. Synthesis and characterization of Cu_2O -modified Bi_2O_3 nanospheres with enhanced visible light photocatalytic activity[J]. *Appl Surf Sci*, 2015, 357: 1072–1079.
- [47] ZHAO Q H, LIU X Y, XING Y X, et al. Synthesizing $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiOCl}$ heterojunctions by partial conversion of BiOCl [J]. *J Mater Sci*, 2017, 52(4): 2117–2130.
- [48] 苏羽航, 吴承燕. 分光光度法检测碗装方便面包装纸双酚 A 的含量[J]. *廊坊师范学院学报(自然科学版)*, 2017, 17(1): 74–77.
SU Yuhang, WU Chengyan. *J Langfang Teach Univ Nat Sci Ed* (in Chinese), 2017, 17(1): 74–77.