

AI 驱动 Bi₂O₃/ZIF-8 催化剂的制备及其降解性能研究

马茜¹, 叶梓卉¹, 郭怡琳¹, 林双龙^{1*}, 赵钱², 赵小伟², 齐跃红^{1*}

¹ 石家庄学院化工学院, 石家庄市绿色装饰板材技术创新中心, 环境催化及清洁技术研究创新中心 河北石家庄

² 河北株龙科技有限公司 河北沧州

【摘要】本研究以水热法制备的 ZIF-8 为载体, 通过原位负载 Bi₂O₃ 前驱体, 引入 AI 算法, 合成了 Bi₂O₃/ZIF-8 复合光催化材料, 并构建了“AI 辅助制备—比例预测分析—降解条件优化”体系。采用 AI 正交实验设计, 以水热温度 (120~150°C)、反应时间 (2~4 h) 和 Bi₂O₃ 理论负载量 (10%~25%) 为自变量, 以降解率为响应值, 建立二次多项式回归模型, 确定最优参数为 135°C、2.5 h、18%。模型预测值与实验值相对误差 < 5%。物相结构与微观形貌测试结果表明, ZIF-8 凭借其大比表面积和优异的多孔结构, 有效改善了 Bi₂O₃ 纳米颗粒的分散性, 大幅增加了复合材料的活性位点, 使该材料具有更高的光催化活性。实验结果显示, 当 Bi₂O₃ 负载量为 18% 时, Bi₂O₃/ZIF-8 材料的光催化活性达到最优, 对 10 mg/L 四环素溶液的降解率可达 81.9%; 淬灭实验显示 ·O₂⁻、h⁺、·OH 对降解的贡献率分别约为 65%、22%、13%; 同时, 该催化剂经五次循环降解实验后, 对四环素的降解率仍能维持在 76.9% 以上, 展现出良好的重复使用性能, 这主要得益于 ZIF-8 载体对 Bi₂O₃ 的稳定支撑作用。且实验表明纯 ZIF-8 的禁带宽度大仅响应紫外光, 在与 Bi₂O₃ 复合后吸收带边红移, 拓宽可见光响应范围, 等效禁带宽度降低。

【关键词】水热法; 光催化; 四环素; AI; Bi₂O₃/ZIF-8

【基金项目】2026 年大学生创新创业训练计划项目 (XSC2026064): 绿能智造-AI 驱动 Bi₂O₃/ZIF-8 催化剂的制备及其降解性能研究

【收稿日期】2026 年 7 月 23 日

【出刊日期】2026 年 8 月 25 日

【DOI】10.12208/j.ncrm.20260002

Study on preparation and degradation performance of AI-Driven Bi₂O₃/ZIF-8 catalyst

Qian Ma¹, Zihui Ye¹, Yilin Guo¹, Shuanglong Lin^{1*}, Qian Zhao², Xiaowei Zhao², Yuehong Qi^{1*}

¹School of Chemical Engineering, Shijiazhuang University, Shijiazhuang Green Decorative Board Technology Innovation Center, Environmental Catalysis and Clean Technology Research and Innovation Center, Shijiazhuang, Hebei

²Hebei Shulong Technology Co., Ltd., Cangzhou, Hebei

【Abstract】In this study, ZIF-8 synthesized via the hydrothermal method was used as a carrier. Bi₂O₃ precursors were in-situ loaded, and artificial intelligence (AI) algorithms were introduced to fabricate Bi₂O₃/ZIF-8 composite photocatalysts. An integrated system of “AI-assisted synthesis – proportion prediction and analysis – optimization of degradation conditions” was established. AI-assisted orthogonal experimental design was employed, with hydrothermal temperature (120~150 °C), reaction time (2~4 h) and theoretical Bi₂O₃ loading (10%~25%) as independent variables and degradation rate as the response value. A second-order polynomial regression model was established, and the optimal parameters were determined to be 135 °C, 2.5 h and 18%. The relative error between model-predicted and experimental values was less than 5%. Characterizations of phase structure and micromorphology reveal that ZIF-8 features a large specific surface area and outstanding porous framework, which effectively improves the dispersion of Bi₂O₃ nanoparticles and drastically enriches active sites of the composite,

第一作者简介: 马茜 (2006-) 女, 本科, 研究方向: 光催化材料制备及性能研究;

*通讯作者: 林双龙 (1988-) 男, 博士, 副教授, 研究方向: 环境催化及洁净技术; 齐跃红 (1989-) 女, 硕士, 中级工程师, 研究方向: 光催化复合材料改性研究。

thereby endowing the material with enhanced photocatalytic activity. Experimental results demonstrate that the Bi₂O₃/ZIF-8 composite achieves optimal photocatalytic performance at a Bi₂O₃ loading content of 18%, with a tetracycline degradation efficiency of 81.9% for 10 mg/L tetracycline solution. Quenching experiments reveal that the contribution ratios of $\cdot\text{O}_2^-$, h^+ and $\cdot\text{OH}$ to degradation are approximately 65%, 22% and 13%, respectively; Moreover, the degradation efficiency remains above 76.9% after five consecutive recycling tests, indicating excellent reusability of the catalyst, which is mainly attributed to the stable support effect of ZIF-8 matrix on Bi₂O₃ nanoparticles. Furthermore, experiments show that pure ZIF-8 has a large band-gap and only responds to ultraviolet light. Upon compositing with Bi₂O₃, the absorption edge exhibits a red-shift, the visible-light-response range is broadened, and the equivalent band-gap energy decreases.

【Keywords】 Hydrothermal method; Photocatalysis; Tetracycline; Artificial intelligence; Bi₂O₃/ZIF-8

1 引言

随着全球生态环境问题日趋严重, 因此开发一种高效、环保的污染物治理方法在材料科学以及环境工程交叉学科中尤为重要。而传统的治理手段一般都具有能耗较高、易造成二次污染、处理能力有限等问题, 但是光催化可以利用太阳光提供能量并且反应条件较为温和而且不会产生二次污染, 对于环境治理具有广阔的应用前景, 在光催化领域研制出高效的光催化剂是实现这一技术由实验室到工业化生产的关键一步^[1]。且光催化剂在反应过程中自身不会被消耗, 能够反复发挥催化作用^[2]。通过引入 AI 算法优化材料制备参数、复合比例与降解条件, 提升实验效率与光催化性能。基于此, 本研究聚焦新型复合光催化材料的制备工艺, 探究其光催化降解性能, 希望能为高效光催化材料的研发提供理论参考和技术支撑。

在众多含铋金属氧化物中, Bi₂O₃ 属于典型的 p 型半导体, 拥有四种不同的晶型结构, 分别为单斜相 α 、四方 β 、体立方相 γ 和面立方相 δ , 在这几种晶型当中, 单斜相结构的 Bi₂O₃ 受到可见光照射时, 表现出来的光催化活性要更优一些^[3]。且它的禁带宽度适中, 能够有效响应可见光, 并且具备原料成本低、无毒无害、化学稳定性良好等优势^[4]。在有机污染物降解方面, Bi₂O₃ 展现出了良好的应用潜力, 也因此成为光催化领域中较为受关注的一类新型催化剂。

然而纯相 Bi₂O₃ 光催化剂则存在一些明显的应用短板, 其产生的光生电子-空穴对极易发生快速复合, 而这种复合又会降低光生载流子分离效率, 进而让材料的光催化活性下降, 整体性能也就无法满足实际污染物降解的应用需求^[5]; 针对这一问题, 形成异质结复合是常用的方法, 一般是在氧化铋中加

入金属氧化物、碳材料或其他铋基半导体等以改善载流子传输通道^[6]。例如, Zhao 等人制备得到 Co₃O₄/Bi₄O₇/Bi₂O₃ 复合材料, 以活化过硫酸盐 (PMS) 生成 h^+ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 以及 1O^2 活性物质来降解四环素, 表现出优异的催化效率以及稳定性^[7]。另外, 一些研究人员将氧化铋与碳酸氧铋形成 p-n 异质结, 通过界面处产生的电场促进电子空穴分离, 从而大幅提高在可见光照射条件下对四环素的降解效率^[3], 这为后续开发新型氧化铋基复合材料奠定了基础。

由于金属有机骨架 (MOFs) 是由金属离子和有机配体之间发生配位作用形成的多孔洞晶体, 它超高的比表面积与选择性吸附特性, 可高效富集污染物, 为催化反应提供充足活性位点^[8]。ZIF-8 (Zeolitic Imidazolate Framework-8) 作为 MOFs 大类下 ZIF 子类里最经典的代表材料, 该材料拥有较高的热稳定性与比表面积, 并呈现出笼形多孔结构; 这种结构不仅能为光催化反应提供足够多的活性位点, 还能够通过与半导体复合的方式去构建异质结, 从而有效抑制光生载流子复合, 因此是一种适用于提升 Bi₂O₃ 基光催化剂性能的改性材料。国内外研究者大多采用水热法、溶剂热法等手段来制备其微纳米结构, 这些方法的工艺都比较成熟, 因此 ZIF-8 在光催化降解有机污染物、气体吸附分离以及传感器制备等领域都得到了广泛应用^[9]。为了提高单一成分的局限性, 形成异质结复合体成为一种主要方法。比如有文献报道用 ZIF-8 与碳基材料 (例如石墨烯) 复合^[10], 利用碳材料的良好导电性构建快速电荷传输通道, 极大促进了载流子分离及移动; 还有一些人使用 ZIF-8 与非金属磷酸盐复合调整能级位置, 扩大可见光吸收范围, 增强目标污染物吸附-降解能力。

而在研究其光催化性能的过程中, 传统单因素

实验筛选光催化材料制备工艺与复合配比, 不仅需要开展大量重复性试验、研发周期冗长, 还很难揭示多变量之间复杂的非线性耦合关系。本研究引入正交实验设计结合二次回归模型, 以水热温度、反应时间和 Bi₂O₃ 负载量为变量, 依托少量实验组构建响应面, 快速锁定最优制备参数, 以此替代传统单因素轮换法, 显著提升实验效率。研究将四环素降解率作为响应值, 拟合得到工艺参数与催化性能的非线性关联, 实现对制备条件及复合配比的预测, 减少人为试错带来的实验误差, 加快铋系复合光催化材料的研发进程。

本文主要研究 Bi₂O₃/ZIF-8 复合光催化材料制备及其性能、机理研究, 在此基础上利用半导体复合弥补单一材料不足之处, 从而增强其可见光响应范围, 减少载流子复合, 缓解颗粒团聚, 达到除去水体中四环素的目的。在实验过程中, 用 AI 优化工艺条件与材料配比, 进而提高实验效率。文章围绕几个方面进行详细论述, 在此基础上选择最佳工艺条件制备复合材料并用多种方法对其进行表征, 测定其光催化性能并通过对比实验探讨了其降解机理。此外还对原料配比、复合比例等因素对材料晶体结构、表面形态改变及由此导致催化效果变化进行了研究, 探究复合物内光生载流子移动、传输与分离情况, 明确降解过程中起主要作用活性物种, 最后总结出整个复合材料去除水体四环素过程。该课题的研究为铋系催化剂改性提供新途径, 推动光催化水处理技术的发展。

2 实验材料的制备、表征和性能测试

2.1 Bi₂O₃ 的制备方法

本研究以五水硝酸铋、尿素为原料, 采用水热法制备 Bi₂O₃。将五水硝酸铋溶于去离子水中, 密封后于 45°C 超声分散 40 min; 分批次加入尿素并超声至完全溶解, 形成均匀的乳白色悬浊液。将分散液转移至反应釜内衬, 保温反应 2.5 h; 待体系自然冷却后离心分离, 用去离子水与乙醇交替洗涤至中性, 置于 60°C 电热鼓风干燥箱中干燥 12 h, 研磨后得到 Bi₂O₃ 粉末。

2.2 ZIF-8 的制备方法

按质量比 4: 1 准确称取 2-甲基咪唑和六水合硝酸锌 (Zn(NO₃)₂·6H₂O), 各自加入到 180 mL 无水乙醇中, 然后将硝酸锌溶液逐滴滴加到 2-甲基咪唑溶液中并不断搅拌 30 至 40 min 使两者混合均匀。

之后放入反应釜中, 在 135°C 的烘箱中保温反应 14 h。待反应结束后, 取白色悬浊液进行离心, 再用无水乙醇洗涤 3 次, 然后将洗涤后的产品置于 60°C 电热鼓风干燥箱中干燥 12 h 后取出研磨分散存放备用。

2.3 AI 辅助 Bi₂O₃/ZIF-8 的制备方法

本研究选取水热温度、时间等制备参数作为变量, 构建多因素实验体系。采用 Design-Expert 13 软件进行 Box-Behnken 正交设计, 以水热温度 (A)、反应时间 (B)、Bi₂O₃ 负载量 (C) 为三因素, 降解率为响应值, 正交实验所得实测数据作为训练集, 每组实验对应一组水热温度、反应时间、Bi₂O₃ 负载量输入条件及测得的四环素降解率。拟合二次多项式模型: $Y = \beta_0 + \beta_1 A + \beta_2 B + \beta_3 C + \beta_{12} AB + \beta_{13} AC + \beta_{23} BC + \beta_{11} A^2 + \beta_{22} B^2 + \beta_{33} C^2$ 。模型 $R^2 = 0.972$, 调整 $R^2 = 0.951$, 最优解通过逐步回归和遗传算法验证。依托 AI 正交设计方法科学排布, 精准开展工艺参数迭代优化, 有效减少无效实验组数。同时借助上述二次多项式模型对实验数据开展拟合分析与趋势预测, 挖掘参数与材料性能的内在关联。该方式能够高效筛选最优制备参数, 快速确定性能最优的复合材料制备工艺, 大幅提升实验研发效率。

配置体积比为 4: 1 无水乙醇—去离子水溶液, 将 ZIF-8 粉末加入到此溶剂中, 在 45°C 水浴中超声 40 min, 使其均匀分散形成 ZIF-8 悬浮液。根据所要求的 Bi₂O₃ 负载量, 称取相应质量五水合硝酸铋和尿素, 分成三份依次加入到上述 ZIF-8 悬浮液中, 每次加入后继续用超声波震荡 5 min 直至完全溶解。之后把所得混合悬浮液倒入反应釜中, 盖紧后放入电热鼓风干燥箱中, 在 135°C 下恒温反应 2.5 h^[19-11]。等温度降到室温之后, 将溶液离心, 用去离子水和无水乙醇轮流洗四遍沉淀物, 而且观察滤液 pH 变化直到呈中性为止, 然后停止洗涤。将洗净的沉淀物转移至 60°C 的电热鼓风干燥箱中干燥 12 小时后取出研磨。收集得到 Bi₂O₃/ZIF-8 复合光催化剂, 密封避光保存, 留作后续性能测试使用^[12]。

2.4 材料表征方法

通过对 Bi₂O₃、18%Bi₂O₃/ZIF-8 与 ZIF-8 进行 XRD (X-Ray Diffraction) 分析, 观察样品的组成结构; 通过对 Bi₂O₃、18%Bi₂O₃/ZIF-8 与 ZIF-8 进行 SEM (Scanning Electron Microscopy) 分析, 观察样品的形貌特征; 通过对 Bi₂O₃、18%Bi₂O₃/ZIF-8 与 ZIF-8 进行紫外-可见漫反射分析和傅里叶变换红外光谱仪

(FTIR) 检测, 分别确定样品的禁带宽度和样品所含基团及化学键; 采用瞬态光电流以及电化学阻抗谱 (EIS) 对目标样品进行光电测试, 观察光催化剂中光生载流子分离的情况, 判断其光催化活性; 通过监测四环素 (TC) 溶液在添加不同淬灭剂后的降解效率变化, 对比分析空白组与实验组的降解速率差异, 从而明确在光催化反应中起主导作用的关键活性物种^[13]; 催化剂的稳定性和重复使用能力, 通过五次循环的光催化降解实验来评估, 记录每次四环素的降解效率, 评估催化剂的循环稳定性^[14]。

2.5 光催化性能测试

设置不同的催化剂投加量、废水溶液浓度等光催化反应条件, 开展多组对比实验, 利用人工智能算法进行数据分析, 有效突破传统单因素实验筛选的局限性, 高效筛选出最优污染物降解反应条件。

本测试以 Bi₂O₃/ZIF-8 复合光催化剂为主要成分, 在浓度为 0.01 g/L 的四环素水溶液中 (总体积为 100 mL) 制备。先在黑暗下放置 30min 之后, 然后在光照条件下对样品进行 2h 光催化实验, 每隔 30min 取一次样, 经离心后取上层清液。用紫外可见分光光度计在 200~600nm 之间测量澄清液吸光度的变化, 扫描速度是 1nm/s。对不同 Bi₂O₃ 负载量 ZIF-8 复合光催化剂进行一系列表征, 其光催化降解效率依据式 (2.1) 计算^[15], 具体表达式如下:

$$\text{样品降解率} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad \text{式 (2.1)}$$

式中, C_0 指代四环素溶液初始阶段的起始吸光度数值, C 为反应过程中不同时间点下的吸光度测定值。

在完成不同负载比例的对照实验并收集完整测试数据后, 依托 AI 构建高精度拟合模型, 对材料性能与负载量之间复杂的非线性函数关系进行拟合分析。通过模型迭代推演与数值计算, 精准筛选出 Bi₂O₃ 与 ZIF-8 适配性最优的复合配比。

3 实验结果与讨论

3.1 材料表征结果

图 3.1 为 Bi₂O₃、18%Bi₂O₃/ZIF-8 与 ZIF-8 的 X 射线衍射 (XRD) 图谱。从图里可以看到, 纯 ZIF-8 在 $2\theta=10^\circ$ 到 20° 之间出现的特征衍射峰, 分别对应其 (002)、(112)、(022)、(013)、(222) 等晶面, 峰形清晰、没有杂峰, 说明 ZIF-8 的晶体结构完整; 纯 Bi₂O₃ 的特征衍射峰则分布在 $2\theta=20^\circ$ 到 50° 之间, 分别对应 (020)、(021)、(002)、(120)、(012)、(200)、(210)、(112)、(221) 等晶面, 所有峰位均与 Bi₂O₃ 的标准 PDF 卡片吻合, 也没有杂峰干扰, 表明所制备的 Bi₂O₃ 为纯相物质。18%Bi₂O₃/ZIF-8 复合材料 XRD 图谱既有 ZIF-8 又有 Bi₂O₃ 晶面反射峰, 而且比较尖锐, 半峰宽较小, 说明二者已经形成了一种结构良好的复合物, 这也是其具有优异光催化活性基础。

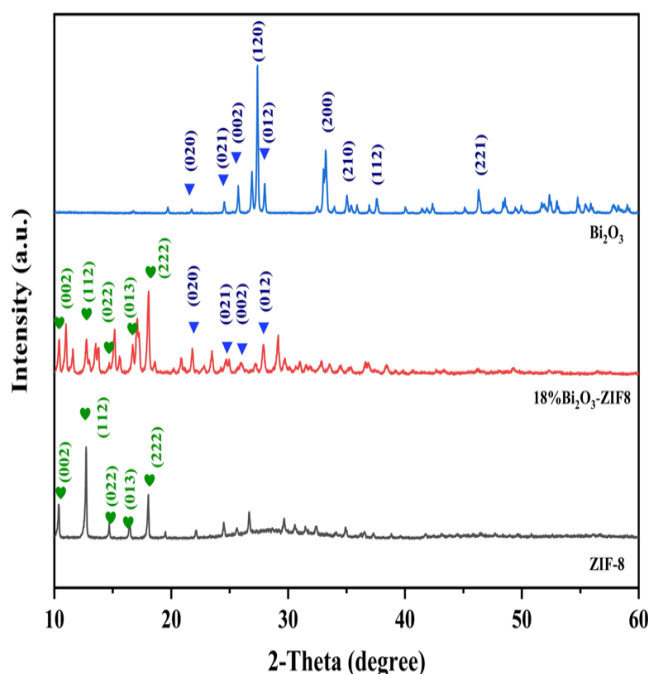


图 3.1 Bi₂O₃、18%Bi₂O₃/ZIF-8、ZIF-8 的 XRD 图

图 3.2 展现了不同样品的扫描电子显微镜 (SEM) 图像。图 (a) 是 Bi_2O_3 的 SEM 照片, 可以看出这是一个比较整齐的薄片状样品, 薄片分布较均匀并且边界清楚。图 (b) 是 ZIF-8 的 SEM 照片, 可以看出这是一个比较均匀的菱形十二面体, 大小比较一致而且分散性较好, 无明显团聚。图 (c) 和

图 (d) 是 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZIF-8}$ 复合材料的 SEM 照片, 可以观察到 Bi_2O_3 的薄片以及 ZIF-8 的颗粒很好的结合并且均匀地分布在上面, 表明两者结合良好。由此可见 Bi_2O_3 与 ZIF-8 很好地结合, 两者之间有较好的接触程度和协同作用, 这提高了材料的稳定性和可重复利用性。

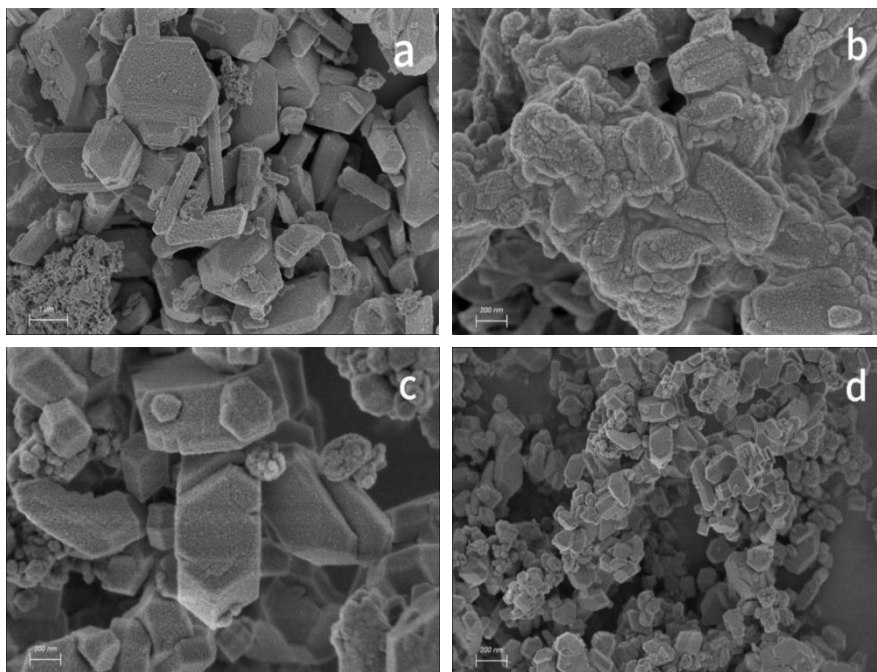


图 3.2 样品的电镜扫描图

(a) Bi_2O_3 ; (b) ZIF-8; (c) 与 (d) $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZIF-8}$

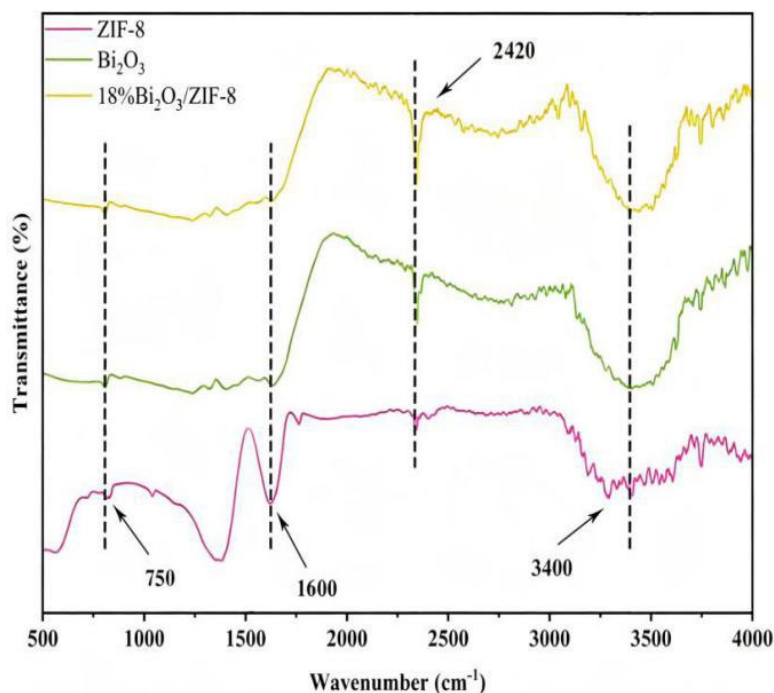


图 3.3 Bi_2O_3 、 $18\%\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZIF-8}$ 、ZIF-8 的 FT-IR 光谱图

图 3.3 为 ZIF-8、Bi₂O₃ 与 18%Bi₂O₃/ZIF-8 复合材料的 FT-IR 光谱图。由图知, 3400 cm⁻¹ 处宽峰是由 ZIF-8 表面羟基与吸附水引起。1600、1500、750 cm⁻¹ 处吸收峰分别对应咪唑环 C=N、C-N 及 Zn-N 键的振动, 说明 ZIF-8 具备典型 MOF (Metal-Organic Framework) 骨架结构。而对于 Bi₂O₃, 在 500 到 600 cm⁻¹ 之间出现吸收带是由 Bi-O 键的振动造成的, 在 3400 cm⁻¹ 附近出现宽吸收带是由表面羟基及吸附水引起的。而对于含有 18%Bi₂O₃ 的 ZIF-8 复合物, 与原有 ZIF-8 结构相比, 没有观察到明显的变化, 说明 Bi₂O₃ 的加入对于 ZIF-8 的晶格结构无较大的影响。该复合物在 500 到 600 cm⁻¹ 之间也有明显的 Bi-O 键振动吸收峰, 表明 Bi₂O₃ 已经成功地负载于 ZIF-8 之上。

图 3.4 是 ZIF-8、Bi₂O₃ 以及 18%Bi₂O₃/ZIF-8 复合材料的紫外-可见漫反射吸收光谱。从图可以看出, ZIF-8 只在紫外区 (大约 300 nm 处) 表现出较强的特征吸收, 在可见光区几乎没有响应; 纯 Bi₂O₃ 则不同, 它在紫外区的吸收强度很高, 而且吸收边可以延伸到大约 450 nm, 具备良好的可见光吸收能力。复合之后, 与 ZIF-8 相比, 18%Bi₂O₃/ZIF-8 复合

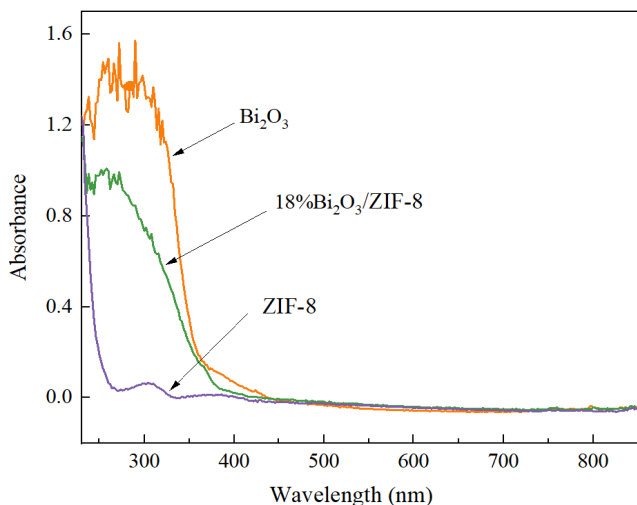


图 3.4 Bi₂O₃、18%Bi₂O₃/ZIF-8、ZIF-8 的紫外-可见光漫反射图

图 3.6 为 ZIF-8、Bi₂O₃ 与 18%Bi₂O₃/ZIF-8 复合材料的电化学阻抗奈奎斯特曲线。比较三种不同样品的阻抗图可知, 纯 Bi₂O₃ 样品的高频圆弧最大, 其界面阻抗值最高, 证明氧化铋材料的电荷传递较困难, 光生电子和空穴不容易进行传输而容易发生复合不利于后续的光催化反应的发生; 而纯 ZIF-8 样品的高频圆弧最小, 表明这种材料具有较好的电荷导

材料的吸收能力有明显提高, 同时吸收带边向长波方向发生了显著移动, 也完整保留了 Bi₂O₃ 在紫外区的强吸收特性, 这说明 Bi₂O₃ 的引入有效拓宽了材料的光响应范围, 这为接下来光催化反应中载流子的高效生成与利用创造了有利条件。

3.2 光电化学分析

图 3.5 为 ZIF-8、Bi₂O₃ 与 18%Bi₂O₃/ZIF-8 复合材料的瞬态光电流响应曲线。光电流测试表明所有样品光电稳定性优异, 可以重复进行光催化反应。而其中纯 Bi₂O₃ 的光电流最小, 说明 Bi₂O₃ 在光照下所产生的光生载流子易复合, 参与界面反应的有效载流子数量少; 同样地, 纯 ZIF-8 的光电流也较小, 这是由于 ZIF-8 导电性弱, 光生电子-空穴对分离效率低下所造成的。但是相比于这两种纯相材料, 18%Bi₂O₃/ZIF-8 复合材料却有着非常大的光电流, 说明 Bi₂O₃ 与 ZIF-8 相结合之后, 使得材料中的光生电子-空穴对分离能力大大加强, 同时形成了良好的电荷传递途径, 提升了界面反应效率, 这也证明了 Bi₂O₃/ZIF-8 具备优良的光催化能力。

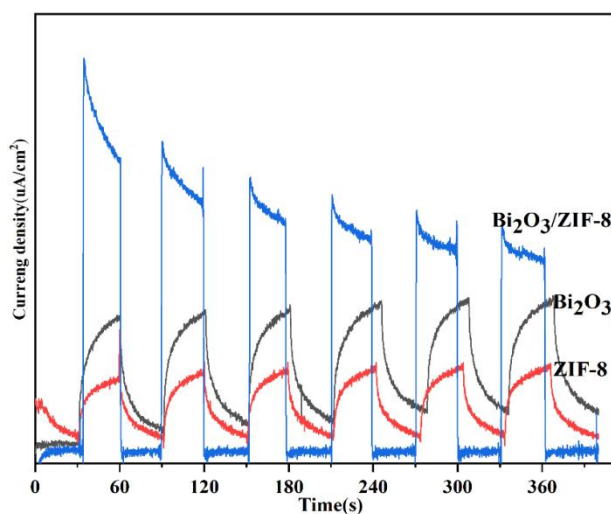


图 3.5 Bi₂O₃、18%Bi₂O₃/ZIF-8、ZIF-8 的瞬态光电流响应曲线

电性和表面电荷迁移性; 另外 18%Bi₂O₃/ZIF-8 复合材料的高频圆弧远小于纯 Bi₂O₃, 整体呈类似于 ZIF-8 的趋势, 说明这两种材料进行适当的掺杂后形成的异质结极大地改善了其表面微结构, 显著减少了电荷转移的阻力, 为载流子提供了良好的传输路径。

3.3 光催化性能效果

图 3.7 为不同反应体系下四环素的光催化降解

性能对比结果, 通过对比可知四环素的直接光解以及暗吸附作用极小, 可忽略不计。单组分 Bi_2O_3 与 ZIF-8 对四环素的降解率分别为 29.00% 和 20.80%, 两者都只表现出有限的光催化活性; 而 18%

$\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZIF-8}$ 对四环素的降解率高达 81.90%。这说明 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZIF-8}$ 复合材料相比于单一组分拥有更好的光催化性能。以上表明, 制备异质结构可扩大光谱吸收范围, 提升半导体材料光催化活性。

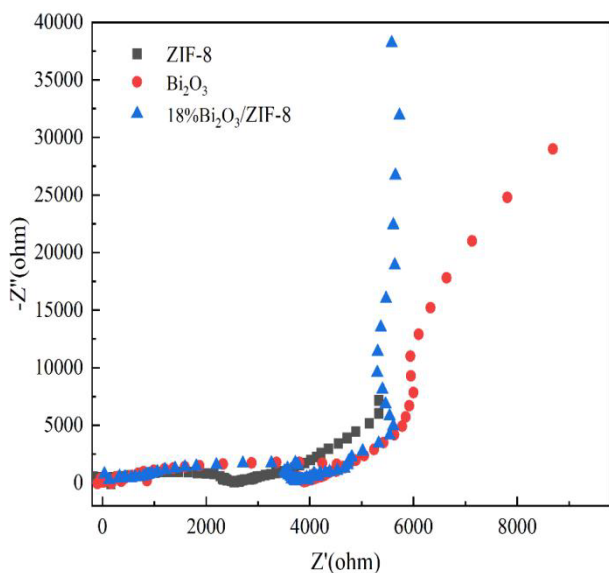


图 3.6 Bi_2O_3 、18% $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZIF-8}$ 、ZIF-8 的电化学阻抗谱

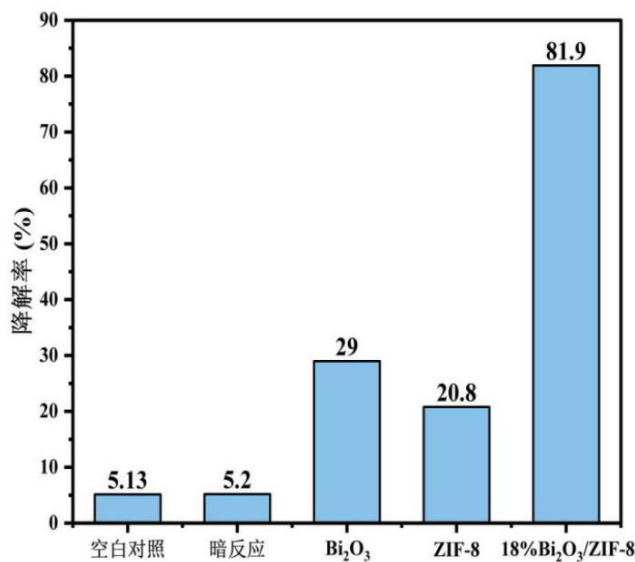


图 3.7 不同反应体系对四环素溶液的光催化降解效果

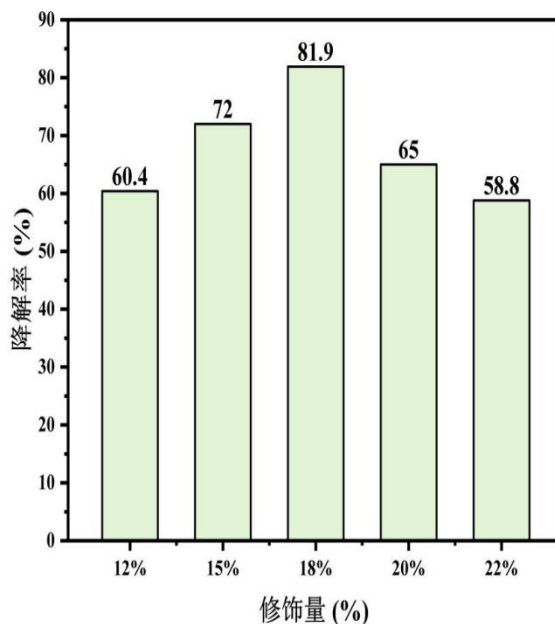


图 3.8 不同修饰量的 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZIF-8}$ 复合光催化材料的光催化效果

图 3.8 为不同 Bi_2O_3 修饰量的 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZIF-8}$ 复合材料对四环素溶液的降解效果。从图中可以看出, 在一定范围内, 随着 Bi_2O_3 比例增大, 复合物对四环素去除率是先升高后降低。当 Bi_2O_3 含量上升至 18% 时, 降解效率达到最高, 为 81.9%。

根据所用材料本身的性质以及光催化机理, 在

Bi_2O_3 修饰量较少情况下, 随着负载量增大, 复合材料中异质结之间连接点明显增多, 有利于提高产生的光生电子-空穴对分开及传输速率, 从而使光催化性能大幅改善。但是当修饰量大于 18% 之后, 过多 Bi_2O_3 会在 ZIF-8 表面出现团聚现象并遮挡 ZIF-8 孔隙, 这样就会减少四环素与活性位点接触机会并且

使光生载流子复合率增加, 导致复合材料光催化活性下降。因此得出 18%是最佳 Bi₂O₃ 修饰量, 在此基础上进行后续复合材料合成和改进工作具有十分重要意义。

图 3.9 为探索 18%Bi₂O₃/ZIF-8 复合光催化材料对四环素降解过程中主要活性中间体检测情况。通过自由基猝灭实验可以明确各活性物种对四环素降解的贡献大小, 在本研究中使用异丙醇 (IPA)、乙二胺四乙酸二钠 (EDTA-2Na) 以及抗坏血酸 (Vc) 分别作为·OH、h⁺和·O₂⁻的捕获剂。从结果来看, 加入 IPA 之后, 催化剂的降解率几乎没变化; 加入 EDTA-2Na 之后, 活性有所降低; 而加入 Vc 之后, 降解率显著降到了 39%。综上可得, 在四环素的降

解过程中, ·O₂⁻是主要的活性物种, h⁺次之, ·OH 的贡献相对较小。

图 3.10 为 18%Bi₂O₃/ZIF-8 复合材料在四环素溶液中的五次循环光催化降解曲线。由图可以看出, 随着循环次数增加, 该复合材料对四环素降解能力呈现缓慢下降的趋势, 在第一次降解率为 81.9%, 第 2 至第 5 次循环降解率分别为 80.5%, 79.3%, 77.8%, 76.9%, 但循环五次之后仍能保持约 93.9%的初始催化活性, 说明此复合材料拥有良好的结构稳定性和可重复使用性。循环后降解效率小幅降低, 可能源于生成的副产物抢占活性位点、材料表面轻微氧化或孔道堵塞, 这些都是异质结光催化剂循环使用常见的问题。

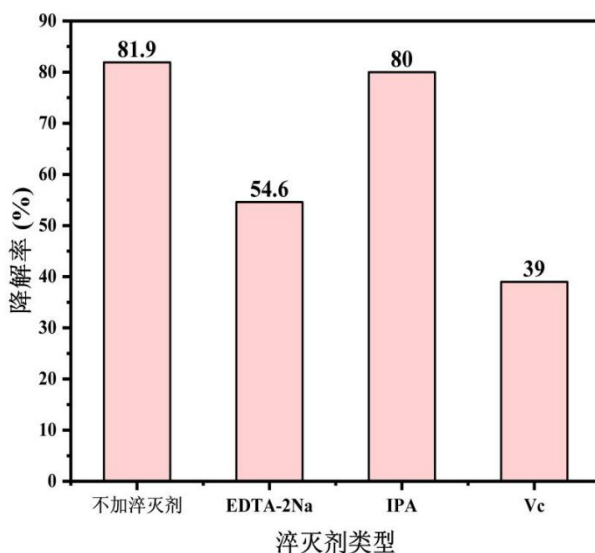


图 3.9 18%Bi₂O₃/ZIF-8 复合光催化材料的淬灭实验

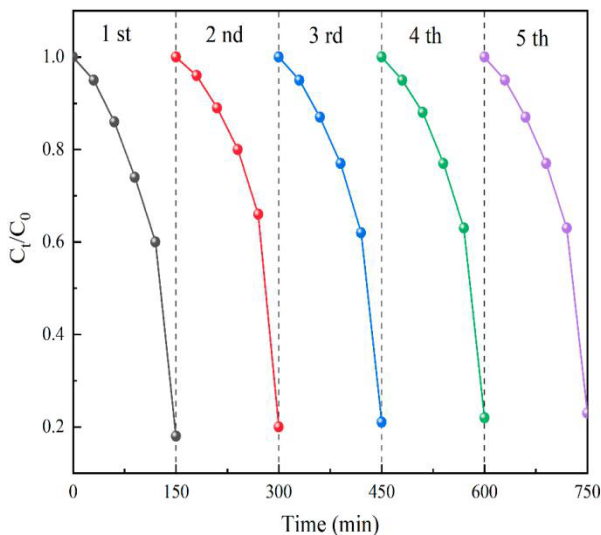


图 3.10 18%Bi₂O₃/ZIF-8 复合光催化材料降解 TC 的循环实验图

3.4 光催化机理探讨

图 3.11 是 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZIF-8}$ 复合光催化剂在降解 TC 中的电荷转移及实验机理图。如图所示在可见光照下, Bi_2O_3 与 ZIF-8 都发生光生电子和空穴的产生, 在它们之间的异质结上有利于电荷的传输, 即电子从 ZIF-8 的导带到 Bi_2O_3 导带, 而空穴从 Bi_2O_3 价带到 ZIF-8 价带。电荷分离之后, 由于减少了电子和空穴的结合概率, 更多的电荷参与反应, 从而促进光催化的效率。而在实际反应中, ZIF-8 载体也起到

重要作用。由于它本身拥有较高比表面积以及孔隙率, 可以为 Bi_2O_3 提供良好支撑点, 防止活性粒子聚集, 还可以有利于污染物分子吸附以及传输; 另外, Bi_2O_3 和 ZIF-8 之间存在大量接触面, 可以影响电荷转移过程, 有利于光生电子-空穴对分离; 催化剂表面富集活性物种可以直接和四环素反应, 使其共轭键以及分子链断开, 逐渐分解成小分子化合物, 从而达到较好四环素去除效果。

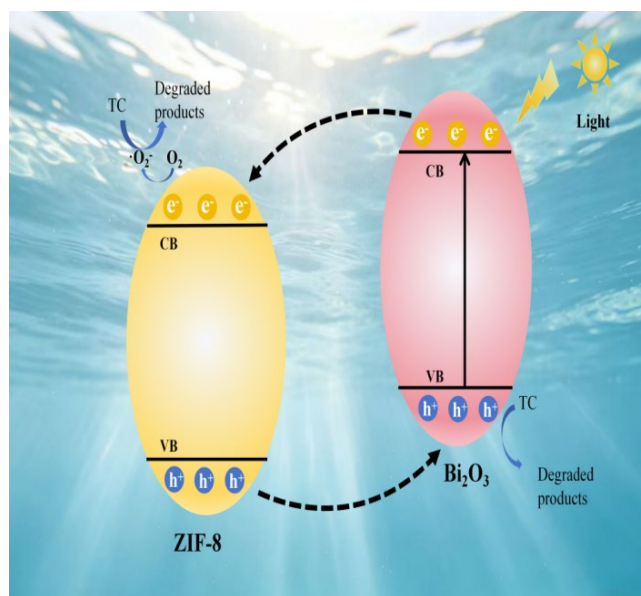


图 3.11 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZIF-8}$ 复合光催化剂在降解 TC 中的电荷转移及实验机理图

4 结论

本文以改变 Bi_2O_3 前驱体的负载量和水热合成的方式得到了 18% $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZIF-8}$ 异质结复合光催化剂。由 XRD 和 SEM 表征得知, 该复合材料保持 ZIF-8 特有的晶体结构和 Bi_2O_3 的衍射峰, 且两种物质结晶性良好; 从微观观察可以看出 Bi_2O_3 纳米颗粒均匀分布于 ZIF-8 表面及孔隙内, 实现纳米级接触, 分散性良好。测试结果表明相对于纯 Bi_2O_3 , $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZIF-8}$ 复合材料在可见光下的光催化性能较高。当 Bi_2O_3 负载量为 18% 时, 对于浓度为 10 mg/L 的四环素溶液, 在用此催化剂进行反应后, 最大去除率为 81.9%, 并且经过五次循环之后仍然可以达到 76.9%, 具有良好的可重复使用性能, 其稳定程度基本能够满足实际应用的要求。通过淬灭实验及机理研究发现, 在四环素降解过程中, 起主要作用的是 $\cdot\text{O}_2^-$, 其次是 h^+ , 而 $\cdot\text{OH}$ 所占比例较小。根据上述材料的表征分析, Bi_2O_3 与 ZIF-8 形成的异质结有利

于电子-空穴分离并且增强其对光的吸收以及氧化还原能力, 从而增强光催化活性。综上所述, 本文所合成的 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZIF-8}$ 复合光催化剂, 在可见光下对四环素类有机污染物有很好的降解效果, 在水污染治理方面有重要的实用意义和研究价值。

参考文献

- [1] 任富彦. $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Nd 复合光催化剂的制备及其光催化性能研究[J]. 现代化工, 2025, 45(03): 160-165+171.
- [2] 张格红, 王彤, 高晓梅, 等. 氧化铋光催化剂的制备及其降解水中有机污染物研究进展[J]. 应用化工, 2018, 47(10): 2260-2263.
- [3] 任富彦, 欧阳二明. $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 改性 Bi_2O_3 对盐酸四环素的光催化降解[J]. 材料研究学报, 2023, 37(08): 633-640.
- [4] ZHANG L, LI Y, LI Q, et al. Recent advances on Bismuth-based Photocatalysts: Strategies and mechanisms [J].

- Chemical Engineering Journal, 2021, 419: 129484.
- [5] 杨悦. Bi₂O₃ 基复合材料的制备及光催化降解四环素废水的研究[D]. 重庆: 重庆工商大学, 2023.
- [6] LI Z S, LUO M H, LI B L, et al. 3-D hierarchical micro/nano-structures of porous BiWO₄: Controlled hydrothermal synthesis and enhanced photocatalytic performances [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2021, 313: 110830.
- [7] Zhao Y J, Dang P, Gao Y Q, et al. Double Z-scheme Co₃O₄/Bi₄O₇/Bi₂O₃ composite activated peroxymonosulfate to efficiently degrade tetracycline under visible light[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2022, 29(52):79184-79198.
- [8] 涂盛辉, 钟荣福, 张超, 等. ZIF-8@TiO₂ 复合材料的制备及光催化性能[J]. 材料导报, 2024, 38(16):33-38.
- [9] 穆寄林, 徐婕, 赵璠云, 等. ZIF-8 的制备及其光催化降解活性红研究[J]. 化工新型材料, 2022, 50(08):219-222.
- [10] 罗伟奇. ZIF-8 基复合材料的制备及其光催化降解四环素的性能研究[D]. 江苏: 江苏科技大学, 2024.
- [11] 任富彦. Bi₂O₃ 基复合催化剂的制备及其光催化性能研究[D]. 江西: 南昌大学, 2023.
- [12] 匡凯钰, 李发永, 孙晓雷, 等. 2D/3Dg-C₃N₄ 与 ZIF-8 复合对水中盐酸四环素光催化降解性能的影响[J]. 环境工程学报, 2025, 19(12):3067-3077.
- [13] 李翠林, 李世强, 何琛, 等. ZIF-8/g-C₃N₄ 复合材料在四环素类抗生素废水处理中的可见光催化应用[J]. 新疆师范大学学报(自然科学版), 2026, 45(01):65-73.
- [14] ZHU Z, WAN S, LU Q, et al. A highly efficient perovskite oxides composite as a functional catalyst for tetracycline degradation [J]. Separation and Purification Technology, 2022, 281: 119893.
- [15] Wang X, Maeda K, Thomas A, et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light[J]. Nature Materials, 2009, 8(1):76-80.
- 版权声明:** ©2026 作者与开放获取期刊研究中心(OAJRC)所有。本文章按照知识共享署名许可条款发表。
<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

**OPEN ACCESS**