

综述

构筑功能性 Bi_2O_3 光催化材料的研究进展

林金池, 邓玉婷, 朱文韬, 于秀明, 杨金辉*, 田 追

(南华大学 土木工程学院, 湖南 衡阳 421001)

摘要: 随着世界经济的快速发展, 出现了严重的能源短缺和环境危机, 光催化技术是缓解该问题的有效方案。 Bi_2O_3 具有独特的层状结构和较窄的禁带宽度、潜在的可见光驱动光催化性能, 逐渐成为环境能源科学领域的研究热点之一。该文概述了 Bi_2O_3 光催化材料的制备方法, 重点介绍了气相反应法、液相反应法、固相反应法和其他方法的研究现状; 总结了 Bi_2O_3 光催化材料构筑策略、去除成效及主要机理; 阐述了 Bi_2O_3 光催化材料在光催化水环境处理、水分解制氢、固氮脱硫、杀菌消毒、二氧化碳还原、电极与超级电容器领域的应用; 最后, 提出了 Bi_2O_3 光催化材料存在的问题, 并对其未来发展方向进行了展望。

关键词: Bi_2O_3 ; 制备; 复合改性; 作用机理; 光催化; 应用

中图分类号: O643.36; O644.1; X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214(2024)08-1665-14

Research progress in constructing functional Bi_2O_3 photocatalytic materials

LIN Jinchu, DENG Yuting, ZHU Wentao, YU Xiuming, YANG Jinhui*, TIAN Zhui

(School of Civil Engineering, University of South China, Hengyang 421001, Hunan, China)

Abstract: With the rapid development of world economy, serious energy shortages and environmental crises have emerged. And photocatalytic technology is regarded as an effective solution to alleviate this problem. Bi_2O_3 has become one of the research hotspots in the field of environmental energy science due to its unique layered structure, narrow band gap and potential visible-driven photocatalytic performance. Herein, the preparation methods of Bi_2O_3 photocatalytic materials were reviewed, with emphasis on the research status of gas phase reaction, liquid phase reaction, solid phase reaction and other methods. The construction strategies, removal effects and main mechanisms of Bi_2O_3 photocatalytic materials were summarized, followed by introduction on their applications in environmental energy fields such as photocatalytic water environment treatment, hydrogen production by water decomposition, nitrogen fixation and desulfurisation, bactericidal disinfection, carbon dioxide reduction, electrodes and supercapacitors. Finally, the existing problems of Bi_2O_3 photocatalytic materials were pointed out and their future development direction was prospected.

Key words: Bi_2O_3 ; preparation; composite modification; mechanism of action; photocatalysis; application

随着现代社会经济的发展, 环境污染和能源短缺的问题日益突出, 迫切地希望能寻求一种高效环保的方法来解决这一难题。其中, 高级氧化法(AOPs)被认为是解决该问题最有效的方法之一, 对世界各国在处理环境与能源问题的可持续战略上具有巨大的应用潜力^[1]。光催化是 AOPs 的一种生态友好过程, 光催化技术被认为是一种环保节能、应用前景广阔的能源制备和环境治理技术^[2]。

影响光催化系统的首要因素是选取一种良好的光催化剂, 常见的光催化剂如 TiO_2 、 ZnO 、 WO_3 、 Co_3O_4 、 CuBi_2O_4 、 Bi_3ClO_4 、 Cu_2O 、 Ag_3PO_4 、 AgI 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 Fe_2O_3 、 FeVO_4 、 BiVO_4 、 Bi_2WO_6 、 Bi_2S_3 、 ZnFe_2O_4 和 LaFeO_3 等^[3-14]。自 1988 年 HARRIMAN 等^[15]提出了 Bi_2O_3 作为光催化剂以来, 国内外关于 Bi_2O_3 作为光催化材料的研究越来越多。 Bi_2O_3 由于其特殊的物理化学性质和多种晶体形态, 表现出优良的

收稿日期: 2023-08-20; 定用日期: 2023-10-17; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230692

基金项目: 湖南省自然科学基金项目(2023JJ50123); 湖南省研究生科研创新项目(CX20230974)

作者简介: 林金池(1999—), 男, 硕士生, E-mail: 1550321783@qq.com。联系人: 杨金辉(1964—), 女, 教授, E-mail: 842893915@qq.com。

介电性、光电导率、光致发光性能和高性能离子导电特性，被广泛应用于电子陶瓷粉体材料、电解质材料、光电材料、高温超导材料、半导体电容器、催化剂（化工厂）^[16]等领域。

近年来， Bi_2O_3 及其复合材料已成为一种热门的光催化剂。 Bi_2O_3 具有多种晶体形态，主要有单斜晶 ($\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$)、四方晶 ($\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$)、体心立方晶 ($\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$)、正交晶 ($\varepsilon\text{-Bi}_2\text{O}_3$)、面心立方晶 ($\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$)、三斜晶 ($\omega\text{-Bi}_2\text{O}_3$) 6 种晶体。其中，只有 α 和 γ 相是半导体，而 β 和 δ 相是氧化物离子导体态，是具有光活性潜力的晶相，也是目前应用于光催化领域主要的晶体相。此外， α 和 δ 相热力学稳定，而 β 、 $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 是亚稳态相（见图 1）^[17]。影响 Bi_2O_3 光催化性能的因素很多，包括能带结构、光响应能力、光生电荷分离与传输率、晶体结构与形貌缺陷、比表面积等材料内部性质因素，以及外在的影响因素，如 Bi 源种类、表面活性剂、制备方法、光照强度、合成温度等。研究发现，合成温度是影响 Bi_2O_3 材料多态性的重要因素，能改变其本身的结构性质，图 2 为 Bi_2O_3 多种晶体形态性质变化图^[18]。

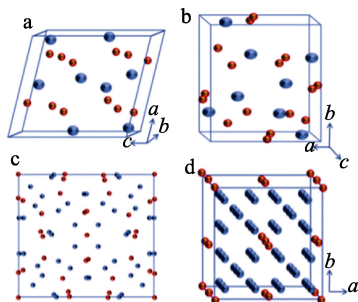


图 1 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (a)、 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (b)、 $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (c) 和 $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (d) 的晶胞，红球代表 O，蓝球代表 Bi^[17]
 Fig. 1 Unit cell of $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (a), $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (b), $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (c) and $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (d), red ball representing O and blue ball representing Bi^[17]

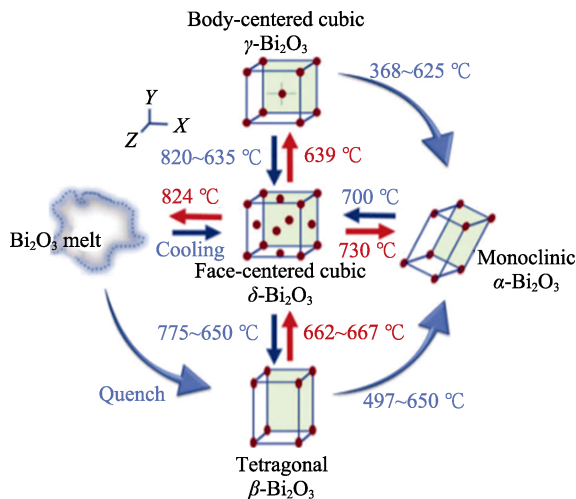


图 2 Bi_2O_3 多种晶体形态性质变化图^[18]
 Fig. 2 Variation diagram of morphology and properties of Bi_2O_3 crystals^[18]

Bi_2O_3 及其复合材料在处理环境、能源方面具有高效、环保的优势，几乎没有二次污染，对改善全球环境和能源短缺具有非常重要的意义。该文综合论述 Bi_2O_3 基光催化材料常用的合成方法和改性手段，对比其优缺点、去除成效以及主要机理，介绍了其在环境与能源领域的潜在应用，并对其存在的问题及未来发展方向进行了展望。

1 Bi_2O_3 光催化材料的制备

Bi_2O_3 光催化材料的制备大致可以分为气相、液相、固相以及其他反应方法。

1.1 气相反应法

气相反应法是指基于气体状态下进行制备的物理或化学合成方法。在气相反应法中，Bi 源材料或前体物质会以气相的形式进入密闭的反应装置中发生氧化还原反应，产物在气相中生成或被收集。 Bi_2O_3 气相反应法工艺流程示意图如图 3 所示。气相反应法又可分为化学气相沉淀法、物理气相沉淀法。

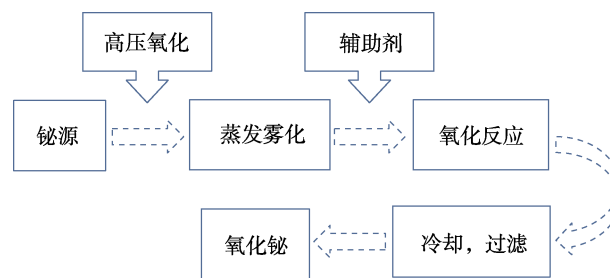


图 3 气相反应法的工艺流程示意图
 Fig. 3 Process flow chart of gas phase method

尹志民等^[19]采用熔体-雾化-燃烧装置，以精铋为原料，置于密闭的全不锈钢反应装置中进行氧化反应，再强制冷却后收集到高纯度的 Bi_2O_3 纳米颗粒。除了高压气相法外，SHEN 等^[20]采用常压气相法在 Au 包覆的 Si 衬底上通入 O_2 ，制备了 Bi_2O_3 纳米线；MONIZ 等^[21]通过低压气相法在玻璃衬底上可控沉积出不同晶相的 Bi_2O_3 薄膜，以上都是化学气相沉淀法。吕伟等^[22]利用物理气相沉积法，在氩气和 O_2 保护下，将 Bi_2O_3 粉末经过一系列的物理过程，制得了具有二维纳米结构的片状 Bi_2O_3 。

气相反应法制备 Bi_2O_3 光催化剂并非只有在高温高压下才可以进行，但通常都需要 O_2 作为强氧化剂。与液相反应法和固相反应法相比，气相反应法可实现更高纯度、薄膜、无污染等高标准要求。但气相反应法有一系列难以控制的技术因素，如充入气体的流速、温度梯度、过饱和比等^[16]，实验条件较为苛刻。

1.2 液相反应法

按照反应的不同原理和环境, 液相反应法可分为化学沉淀法、水热法、溶剂热法、溶胶-凝胶法、微乳液法等。其中, 化学沉淀法是目前实验室或工业上应用最为广泛的方法。

1.2.1 化学沉淀法

化学沉淀法是在 Bi³⁺盐溶液中加入适量的沉淀剂或分散剂等, 再经过滤分离、洗涤干燥后得到前驱体; 然后, 前驱体在合适的温度下焙烧制得 Bi₂O₃ 粉体, 图 4 为化学沉淀法简易工艺流程示意图。常用的化学沉淀法可分为均相沉淀法和共沉淀法等, 其中共沉淀法是较为常见的方法之一。共沉淀法主要是在 Bi³⁺盐溶液中加入合适的碱性物质, 生成 Bi(OH)₃, 然后经过高温煅烧, 得到 Bi₂O₃ 纳米颗粒。

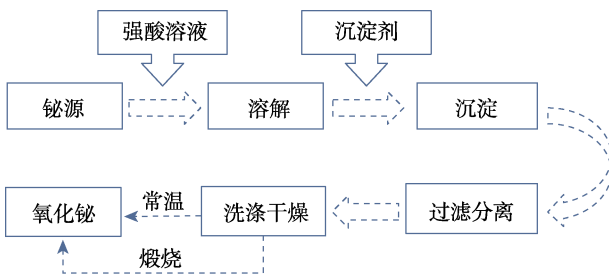


图 4 化学沉淀法简易工艺流程示意图

Fig. 4 Schematic diagram of simple process flow chart of chemical precipitation method

需要注意的是, 化学沉淀法中 Bi³⁺盐和沉淀剂的种类、反应温度等都会影响 Bi₂O₃ 的形貌, 从而影响其光催化性能, 如表 1 所示〔以 Bi(NO₃)₃·5H₂O 作为唯一的 Bi 源〕。

表 1 化学沉淀法中制备 Bi₂O₃ 常见 Bi 源, 碱源 (沉淀剂) 和反应温度对其形貌和光催化性能的影响

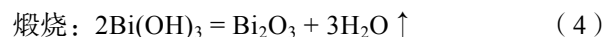
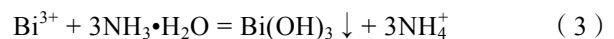
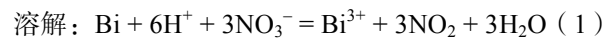
Table 1 Effects of common Bi source, alkali source (precipitator) and reaction temperature on morphology and photocatalytic performance of Bi₂O₃ prepared by chemical precipitation method

沉淀剂	碱源属性	反应温度	晶体/形貌	光催化性能	参考文献
氢氧化钠	强碱	常温	α -Bi ₂ O ₃ /纳米	光照 270 min, 对亚甲基蓝 (MB) 降解率约为 46%	[23]
氨水	弱碱	365~435 °C	α -、 β -Bi ₂ O ₃ /—	β -Bi ₂ O ₃ 比 α -Bi ₂ O ₃ 更有利于光催化降解罗丹明 B (RhB)	[24]
碳酸铵	弱酸弱碱盐	常温	—/纳米	光照 5 h, Bi ₂ O ₃ 对甲基橙 (MO) 的最优光催化降解率约为 73%	[25]
草酸	弱酸	270 °C	β -Bi ₂ O ₃ /纳米	光照 3 h, 对 RhB 光催化降解率达到 51.7%	[26]
六亚甲基四胺 (HTMA) 弱碱	弱碱	70 °C	α -Bi ₂ O ₃ /片状纳米	光照 3 h, 对四环素的降解率达 82.6%, 高于市售纳米 Bi ₂ O ₃ 的 42.7%	[27]
尿素	弱碱	180 °C	α -Bi ₂ O ₃ /纳米	光照 6 h, 对 MB 染料降解率约为 30%	[28]

注: “—” 代表没有给出, 下同。

XIONG 等^[30]采用一种最简便的水热法制备了 α -Bi₂O₃ 微晶体, 以酸性硝酸铋溶液为原料、NaOH 为沉淀剂, 混合溶液在高压反应釜中 120 °C 反应 12 h, 最后干燥, 得到 α -Bi₂O₃ 微晶体。SHI 等^[31]在相同的水热条件下, 以乙二胺 (EDA) 为沉淀剂、聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 为表面分散剂, 最后在 500 °C

在化学沉淀法制备 Bi₂O₃ 的反应过程中, 随着不同碱性沉淀剂的加入, 溶液中的 pH 不断变化, Bi³⁺易生成不同的副产物。除了生成 Bi(OH)₃ 外, 可能还会生成 Bi(OH)₂⁺和 BiO₂⁻、BiONO₃ 等前驱体, 这些前驱体的后续转化过程涉及多个离子类型和转化路径, 是一个复杂且缓慢的过程, 但这些后续反应的总体产物可以表示为 Bi(OH)₃。以下为碱源作为沉淀剂的基本化学反应式 (草酸除外):



化学沉淀法虽然工艺简单, 易操作, 但化学沉淀过程中反应复杂, 成核凝聚过程难以控制, 因而产品颗粒通常均匀性较差, 粒度大小也难以保证。化学沉淀法制备后往往会存在大量的废渣废液等污染物产生, 易造成二次污染, 而这些污染物的处理尚无较好的处置方法, 所以在实际的应用和将来的可持续发展战略上都存在着较大的挑战。

1.2.2 水/溶剂热法

水/溶剂热法是液相反应法制备 Bi₂O₃ 中常见的方法之一。水热法和溶剂热法二者主要区别是反应介质、反应温度和压力不同。例如: 水热法是以水为介质, 在高温高压和密封且耐高压的反应容器中合成纳米或薄膜材料。Bi₂O₃ 晶体的水热生长大多使用铋盐 (硝酸铋、柠檬酸铋^[29]、草酸铋等) 与碱性水溶液 (多为 NaOH 溶液) 反应。通常反应温度为 100~200 °C, 在封闭高压的环境中制得。

下高温煅烧 2 h, 制得多孔片状 α -Bi₂O₃ 光催化剂。研究发现, 辅助剂的选择及其含量均会影响 Bi₂O₃ 的形貌, PVP 的加入使催化剂在煅烧过程中变得疏松多孔, 其多半是炭化造成的。

图 5 为不同种类及含量辅助剂制备 α -Bi₂O₃ 的 SEM 图。

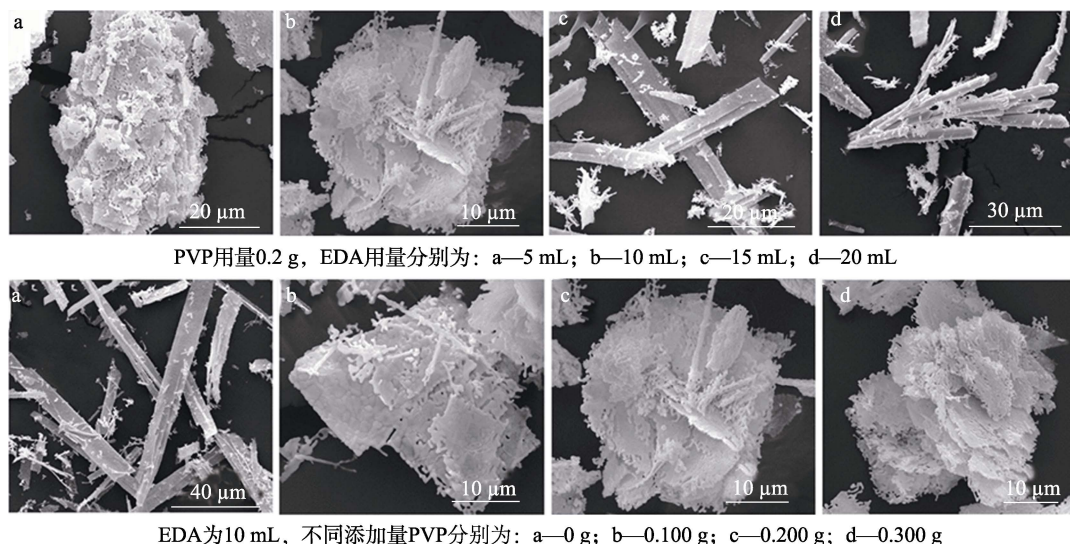
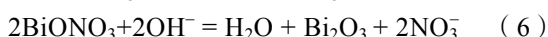


图 5 不同辅助剂及其含量制备的 α - Bi_2O_3 的 SEM 图^[31]
 Fig. 5 SEM images of α - Bi_2O_3 prepared by different additives and their contents^[31]

林金阳等^[32]在水反应体系的基础上，添加乙酸、庚烷和丙酮等有机溶剂。结果表明，这些有机溶剂阻碍了离子之间的快速反应，增强了颗粒之间的空间位阻，起到了控制晶粒成长、防止颗粒团聚的作用，表明有机溶剂浓度对产物的形貌调控有很大的影响。目前，溶剂热法制备 Bi_2O_3 常用的介质有乙醇-*N,N*-二甲基甲酰胺^[33]、丙酮-庚烷-油酸^[32]、乙醇-甘油^[34]、正丁醇^[35]、磷酸三丁酯（TBP）^[36]等。水（溶剂）热法反应过程的主要化学式如下：



溶剂热法使用相对平稳的有机溶剂来形成络合物，反应条件较稳定、易控制，通常适用于制备精度和纯度相对较高的光催化剂；水热法更适合制备具有晶体结构和稳定性较好的纳米催化材料。但两者均存在成本高，工业化难度较大的问题，目前只

适合少量生产。

1.2.3 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是一种通过溶胶生成凝胶制备纳米材料的方法。溶胶-凝胶法的基本过程包括溶胶制备、凝胶形成、干燥和烧结等步骤。在溶胶制备阶段，通常选择易水解的无机盐或金属醇盐溶解在液相溶剂中，并加入有机酸使之水解、重复沉淀、形成凝胶前体。在凝胶形成阶段，溶胶通过酸碱反应、溶剂蒸发或温度干预等方式转化为干凝胶，最后烧结，得到纳米颗粒（表 2）。由表 2 可知，不同溶胶体系可调控出形貌不一的 Bi_2O_3 晶体，反应过程中热处理条件主要影响其晶相的转变，为了避免出现杂相，控制温度和时间尤为关键。通常溶胶-凝胶法制备 Bi_2O_3 实验条件温和、烧结温度低，可高度定向形成所需的相结构、形貌和尺寸。但其工艺相对复杂，制备时间较长，可重复性差。

表 2 溶胶-凝胶法制备 Bi_2O_3 光催化材料
 Table 2 Preparation of Bi_2O_3 photocatalytic materials by sol-gel method

溶剂、交联剂或添加剂等	温度/°C (时间/h)	产物晶体/形貌	晶粒尺寸/nm [比表面积/(m ² /g)]	参考文献
溶剂为 <i>V</i> (乙醇) : <i>V</i> (水)=2 : 1、交联剂为 <i>N,N</i> -亚甲基双丙烯酰胺	650 (5)	α - Bi_2O_3 /颗粒状	35.80 (—)	[37]
溶剂为乙醇、交联剂为聚乙二醇	400, 500~800 (—)	—/粉体	— (—)	[38]
溶剂为 2-甲氧基乙醇、添加剂为尿素	400 (3)	由 α - Bi_2O_3 转变为 β - Bi_2O_3 和 δ - Bi_2O_3 混合物	— (0.68~2.22)	[39]
溶剂为乙醇、非离子表面活性剂为曲拉通 (OP)	退火 450 (—)	β - Bi_2O_3 /薄膜	40.00 (—)	[40]

1.2.4 微乳法

微乳法具有可控性和环境友好性。微乳法的制备通常需要 2 个步骤：(1) 混合相的制备：使用磁

力搅拌器搅拌含有表面活性剂、水和有机相的混合物，使其混合均匀；(2) 添加前体物：前体物被包裹在双分子层或胶束中，发生复杂反应。

丁鹏等^[41]采用微乳法制备了 Bi₂O₃ 纳米粒子, 但得到的产物成分不纯, 主要为四方型 (T)。探究了焙烧温度对以苯、甲苯、二甲苯 (三苯) 为模拟污染物的光催化活性的影响, 又对比了多种制备法对“三苯”类污染物的光催化活性, 其催化活性由大到小顺序为微乳法>多元醇介质法>氨水沉淀法; 而 3 种污染物的降解速率由大到小为二甲苯>甲苯>苯^[42]。

王亚军等^[43]采用反相微乳法制备了一维四棱柱状 Bi₂O₃ 纳米棒, 其合成工艺流程示意图见图 6。研究认为, 其形貌的形成归因于定向附着、自组装过程与奥斯瓦尔德熟化^[44]的共同作用, 但并未进一步探究其光催化性能。

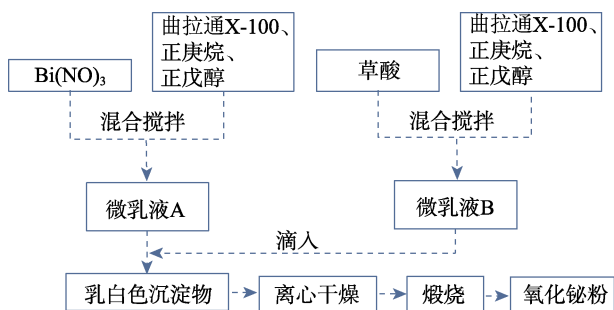


图 6 反相微乳法合成纳米 Bi₂O₃ 的工艺流程示意图^[43]
Fig. 6 Schematic diagram of synthesis process of nano Bi₂O₃ by phase microemulsion method^[43]

微乳法通常在常温常压下即可进行, 反应溶剂可蒸馏循环利用。通过对反应进程进行动态控制, 实现了对形貌特征、尺寸大小、比表面积、均匀性等精准调控^[45-47], 制备的产物界面性和分散性较好, 尺寸分布窄。还可定向选择添加不同的表面活

性剂修饰产品性能^[48]。但其对表面活性剂的选择、配比、pH 和温度等因素有较高的要求。

1.3 固相反应法

固相反应法通常是使 2 种或几种反应性固体在室温或低温下充分混合、研磨均匀后再煅烧; 或者直接研磨煅烧, 通过控制反应温度和气压, 最终得到所需的粉体产物。根据反应温度的差异, 可分为室温固相、低温固相^[49]和高温固相反应法 (直接煅烧法)。

李清文等^[50]采用室温和低温固相反应法, 常压下先将 Bi(NO₃)₃·5H₂O 分别与 NaOH 和 8-羟基喹啉按物质的量比 1 : 3 混合研磨、置于 60 °C 恒温水浴中, 洗涤过滤和适当的热处理, 分别得到粒径为 10 nm 的多边形黄绿色和 50 nm 的类球形淡黄色纳米 Bi₂O₃ 颗粒。康巧梅等^[51]则采用高温固相反应法, 直接取适量的 Bi(NO₃)₃·5H₂O 置于马弗炉中煅烧 2 h, 制得淡黄色的 Bi₂O₃ 颗粒。

固相反应法获得的 Bi₂O₃ 晶体具有方便快捷、原料易得、高产量、便于工业化的优点, 但能耗比较大。此外, 若原料或前驱体混合不均匀, 容易出现团聚现象, 导致晶体颗粒尺寸不均一、易混入杂质等问题。

1.4 其他方法

近年来, 随着科技的发展, 出现了几种创新型的制备方法, 如模板法^[52]、等离子体法、静电纺丝法^[53]、微波辅助加热法^[54-55]、磁控溅射法^[56]、激光消融法^[57]等。表 3 归纳对比了制备 Bi₂O₃ 的新方法。此外, 还可将多种方法联合使用, 为构筑 Bi₂O₃ 提供了新的思路。

表 3 制备 Bi₂O₃ 的几种新方法
Table 3 Several new methods for preparing Bi₂O₃

方法	铋源	制备过程	产物晶体/形貌	主要优缺点	参考文献
模板法	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	将天然棉花在 Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O 溶液中浸泡 6 h 后, 在 50 °C 下干燥, 得到前驱体 P; 将 P 置于 600 °C 程控管式炉中热处理 2 h	ω-Bi ₂ O ₃ /—	优点: 根据特定模板类型和需求, 制备出不同功能形态、高纯度和均一性的纳米材料, 具有多功能性和高度可控性; 缺点: 模板材料的选择严格限制了其应用范围	[58]
等离子体法	微米级 Bi ₂ O ₃	利用高温热源、直流电弧产生等离子体, 将微米级 Bi ₂ O ₃ 粉加热、熔化、蒸发, 与等离子体发生反应	—/—	优点: 生产效率高、纯度高、可靠性强; 缺点: 设备投资大 (如离子源和等离子体聚变机等) 操作技术高、易产生有害气体	[59]
静电纺丝法	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	以电纺聚丙烯腈 / Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O 复合纳米纤维为前驱体, 再通过高温处理即可	—/纳米纤维	优点: 通常具有优异的结构, 绿色环保; 缺点: 材料直径不一致, 成本较高、耗电	[60]
微波辅助分解法	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	加入乙二醇合成乙二醇铋配合物前驱体, 再采用微波加热分解前驱体	β-Bi ₂ O ₃ /手指状结构	优点: 微波加热可调控各参数来控制产物的特性, 反应密闭, 可减少杂质的产生; 缺点: 制备成本高、耗能大	[61]

2 构筑 Bi₂O₃ 复合光催化材料策略

研究发现, 调控纯 Bi₂O₃ 光催化剂距实际应用还存在一定的距离, 一是 Bi₂O₃ 在反应过程中晶相不太稳定, 先由 α 相变成 β 相, 进而转变成碳酸氧铋 [(Bi₂O₂)CO₃] [12]; 二是 Bi₂O₃ 在光腐蚀和较高的界面传输电阻, 以及难以合成大比表面积等方面表现出很低的光催化活性。为提高 Bi₂O₃ 的可见光催化效率, 构筑功能性 Bi₂O₃ 以拓宽可见光的响应, 降低光生电子-空穴对复合是非常必要的。根据改性的表现形式以及掺杂物质的种类, 对 Bi₂O₃ 改性有 3 种方式: 离子掺杂、单质沉积负载、半导体复合。

2.1 离子掺杂

离子掺杂的元素包括金属和非金属。金属 [62] 掺杂可在 Bi₂O₃ 导带 (CB) 下方杂化, 形成一个新的中间能级, 缩小带隙宽度, 从而扩大吸收光谱范围。与此相反, 非金属 [63-64] 掺杂则是在 Bi₂O₃ 价带 (VB) 上方杂化, 形成另一个中间能级, 使光生电子接触到更小的能量时即可得到激发, 提高光利用率, 如图 7 所示 [65]。

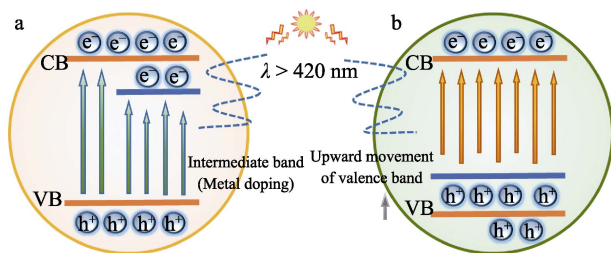


图 7 金属离子掺杂 (a) 及非金属离子掺杂 (b) 原理示意图 [65]
Fig. 7 Schematic diagram of principle of metal ion doping (a) and nonmetallic ion doping (b) [65]

表 4 为单离子掺杂 Bi₂O₃ 改性的典型方法及光催化活性总结。此外, 还有多种金属离子或非金属

离子的共同掺杂。例如: HAO 等 [76] 采用简便的“一锅法”, 制备了非金属和金属掺杂的复合光催化剂 C/Bi/Bi₂O₃, 其在模拟太阳光和可见光照射下, 对 2,4-二氯苯酚的降解均表现出比 Bi₂O₃ 更高的光催化活性。其原因是有机碳能增强复合材料的可见光吸收范围, 同时 Bi 的表面等离子体共振吸收效应 (SPR) 有助于产生更多活跃的光激子和加速光生电荷的分离, 从而提高了光催化降解活性。

XUE 等 [77] 采用水热煅烧法制备了一系列双金属 La/Ce 共掺杂 Bi₂O₃ 光催化剂。结果表明, La/Ce 共掺杂 Bi₂O₃ 的光催化性能明显高于 La 或 Ce 掺杂 Bi₂O₃ 的光催化性能, 其优异的光催化活性主要归因于晶格收缩和表面羟基自由基 (\bullet OH) 的明显增加, 有效地抑制了光生电子 (e^-) 和空穴 (h^+) 的复合。

华承贺等 [78] 通过低温水热法一步合成了双非金属掺杂 α -Bi₂O₃ 纳米管/氮掺杂碳量子点 (α -BO/N-CQDs) 纳米复合材料, 以 RhB 光降解实验证明了 α -BO/N-CQDs 纳米复合材料具有良好的光催化特性, 光照 180 min 后 RhB 的降解率达到 86%。但这种复合材料的比表面积略低于 α -Bi₂O₃, 可能是 N-CQDs 吸附在 α -Bi₂O₃ 空隙中, 导致部分介孔缺失, 比表面积减小。

综上所述, 金属或非金属离子的成功引入, 可以在 Bi₂O₃ 带隙间形成一个新的杂化能级, 调节能带结构, 形成氧缺陷位; 或改变其晶体内部结构, 成为氧化还原反应的活化中心, 有利于光生载流子的分离, 提高了 Bi₂O₃ 的光催化效率。但掺杂过量会导致 Bi₂O₃ 光催化活性下降, 可能是过量的离子会进入成簇阶段, 使其光催化剂无法暴露出更多的表面活性位点; 也可能会有杂质相的生成, 影响了光催化降解效果。

表 4 Bi₂O₃ 离子掺杂改性的典型方法及光催化活性

Table 4 Typical modification methods and photocatalytic activity of ion doped Bi₂O₃

掺杂类型	掺杂离子 (离子/晶体)	方法	光催化性能	主要机理	参考文献
金属离子掺杂	La ³⁺ / α -Bi ₂ O ₃	醇介导法	光照 8 h, 对 4-氯苯酚的降解率可达 92.24%	比表面积增大, 降低了光生电子-空穴对的复合率	[66]
	Na ⁺ / α -Bi ₂ O ₃	水热法	光照 140 min, 对 RhB 的光催化降解最佳, 约为 97%	光吸收率提高、电子-空穴对复合速率降低和诱导缺陷	[67]
	V ⁵⁺ / γ -Bi ₂ O ₃	共沉淀法	光照 1.5 h, 对 RhB 几乎完全降解	出现较低的带隙能, 使其具有高效的捕光效率	[68]
	Sr ³⁺ / α -Bi ₂ O ₃	水热法	掺杂后降解 MB 的效果比纯 α -Bi ₂ O ₃ 高 15 倍	Sr ³⁺ 掺杂引起表面缺陷, 使其成为浅层电子或空穴陷阱的活性中心, 提高了电子-空穴对的分离效率	[69]
	Dy ³⁺ / α -Bi ₂ O ₃	溶胶-凝胶法	Dy/Bi 物质的量比为 0.03:1、光照 1 h, 对 MO 去除率达到 31.5%, 比 α -Bi ₂ O ₃ 提高 18% 以上	比表面积增大、禁带宽度变小, 导致 Bi 的 4f _{7/2} -结合能发生位移, 提高了光致电荷分离率	[70]

续表 4

掺杂类型	掺杂离子 (离子/晶体)	制备方法	光催化性能	主要机理	参考文献
金属离子掺杂	$\text{Pr}^{3+}/\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	水热法	光照 2 h, 对 RhB 的最佳降解率为 75.6%; 光照 4 h, 对 2,4-二氯苯酚的最佳降解率为 81.8%	具有更低的带隙能和更高的电子-空穴对分离效率	[71]
非金属离子掺杂	$\text{Cl}/\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	超声化学法	对工业染料、模拟废水和左氧氟沙星的最优降解率分别提高了 86%、78% 和 79%	C 点提高了纳米复合材料的光吸收能力, 阻碍了光生电子-空穴对的复合	[72]
	$\text{S}/\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	化学沉淀法	光照 2 h, 对 RhB 的最佳降解率为 55%	加快载流子的转移, 减少电子-空穴对的复合率	[73]
	$\text{F}/\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	固相化学反应法	光照 2 h, 可降解 82% 的 MO, 是同类的 2~3 倍	具有较高的电子-空穴对分离效率和价带空穴的强氧化电位	[74]
	$\text{P}/\text{Bi}_2\text{O}_3$	水热法	掺杂后对 Cr(IV) 的降解分别为纯 P 和 Bi_2O_3 的 14.9 倍和 50.0 倍	形成 P-Bi-O 键, 光生电子对和空穴对的分效率提高, 载流子浓度增加	[75]

2.2 贵金属沉积负载

目前, 对 Bi_2O_3 的表面负载修饰主要是贵金属。贵金属均匀地沉积负载在 Bi_2O_3 表面, 主要作用是将光生电荷的传输路径变短和降低界面传输势垒。其中, 贵金属可作为电子捕获势阱, 使光诱导电荷载流子加速分离, 缩短带隙, 从而提高光催化效率。通常, Bi_2O_3 的费米能级 ($E_{\text{f,b}}$) 高于贵金属 [或 Bi_2O_3 的功函数 Φ_{b} 小于贵金属的功函数 (Φ_{p}) ($E_{\text{f,p}}$), 电子密度较高的 Bi_2O_3 导带光生电子会自发地传送到电子密度较小的贵金属, 最终两者的费米能级趋于一致, 形成肖特基势垒, 如图 8 所示^[79]。用于 Bi_2O_3 沉积改性的主要贵金属有 Ag ^[80]、 Au ^[81]、 Pt ^[82]、 Pd ^[83]、 Ce ^[84] 等。

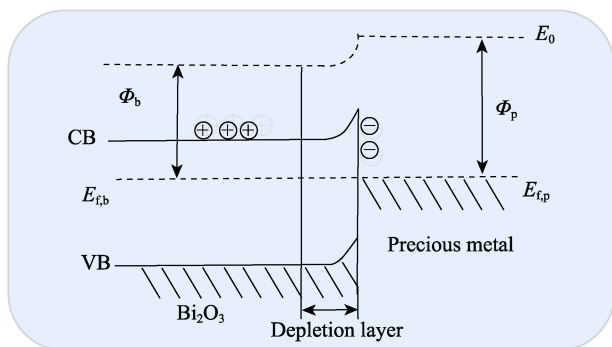


图 8 半导体 Bi_2O_3 与贵金属接触平衡后的能带弯曲示意图^[79]

Fig. 8 Schematic diagram of energy band bending after contact equilibrium between Bi_2O_3 and precious metals^[79]

LIM 等^[85]先采用简单水热法合成了纳米 $\text{I-Bi}_2\text{O}_3$, 其在可见光照射下光催化分解水杨酸的活性是工业 Bi_2O_3 的 2.3 倍; 再进一步将其沉积负载 Au, 优化后的 $\text{Au/I-Bi}_2\text{O}_3$ 复合材料的光催化活性是 $\text{I-Bi}_2\text{O}_3$ 的 1.5 倍。这是由集成结构内粒子间的电子

跳跃促进了电荷分离和 $\text{I-Bi}_2\text{O}_3$ 与 Au 之间的空间电荷分离所致。

GAO 等^[86]采用水热-光还原法制备了 $\text{Ag}/\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 光催化剂, 其在可见光照射 3 h 后, Ag 质量分数为 0.2% 时制备的 $\text{Ag}/\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 表现出最佳的光催化固氮能力, 达到 $5.1 \mu\text{mol/L}$ 左右, 比纯 $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 提高了约 7 倍。光催化固氮的优异性能归因于光致载流子在超薄薄片中的快速转移, 以及捕获界面陷阱阻止光致电子-空穴对的快速复合。

孙小锋等^[87]先用聚丙烯酰胺凝胶法制备了 Bi_2O_3 , 再用还原法加入 2 种贵金属复合, 制得了 $\text{AuAg}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒。机理分析表明, AuAg 合金纳米颗粒的表面等离子共振效应 (SPR) 使 $\text{AuAg}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 复合物拓展了光响应范围, 促进了 Bi_2O_3 中光生电荷的分离。结果表明, 在模拟太阳光下照射 2 h, RhB 和 MO 的降解率以及 Cr(VI) 的还原效率分别提高了 34.2%、38.0% 和 56.7%。同时, $\text{AuAg}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 还具有良好的结构稳定性。

综上所述, 一种或多种贵金属在 Bi_2O_3 表面沉积修饰时且在一定条件下, Bi_2O_3 半导体的整体振动频率与某些金属粒子相匹配, 并且发生局域表面等离子共振吸收效应 (LSPR) 和成形肖特基结, 从而诱导光生电荷的转移分离。但金属粒子不能过度负载沉积, 否则会使半导体光催化剂表面氧缺陷空位增多, 致使光电子-空穴重组和覆盖更多的反应活性位点。此外, 贵金属由于经济限制, 不利于规模化生产应用。

2.3 半导体复合

通常, 与 Bi_2O_3 构建半导体异质结构体系主要有 II 型错开式异质结 (Type-II)、Z 型异质结、 $p-n$ 异质结 (反向型异质结)。不同的异质结类型光诱导电子的跃迁路径不同, 不同程度上影响其电子迁移

速率, 进而影响其光催化效果。异质结结构的构建需要与 Bi₂O₃ 带隙相匹配的半导体材料, 它们之间发生相互耦合作用, 形成区域间或层级间的能带界面以及内电场, 从而促进光电荷高效分离与转移。目前, 用于 Bi₂O₃ 复合改性的半导体材料主要有金属氧化物^[88-90]、聚合物 g-C₃N₄^[91-93]、有机金属框架^[94]、铋盐^[95-101]和硫化物^[102-104]等。此外, 还有 Bi₂O₃ 不同晶相自掺杂改性^[105]。

WANG 等^[106-107]采用溶剂热法制备了纳米花状 β-Bi₂O₃/TiO₂ 复合材料。当 Bi₂O₃ 质量分数为 2.1% 时, 制备的复合材料对 RhB 的最优降解率为 99.6%, 当焙烧温度为 450 °C 且制备的复合材料在光照 1 h 时对 RhB 完全降解, 并具有很好的稳定性。主要是因为, β-Bi₂O₃/TiO₂ 中的异质结强化了载流子的分离、增大了比表面积, 从而提高了 β-Bi₂O₃/TiO₂ 的光催化性能。

ZHANG 等^[108]采用球磨和热处理法制备出 Z 型光催化剂 Bi₂O₃/g-C₃N₄。结果表明, 在可见光照射下, Bi₂O₃/g-C₃N₄ 对 MB 和 RhB 的降解速率常数分别是纯 g-C₃N₄ 的 3.4 和 5.0 倍。机理分析认为, g-C₃N₄ 的光激发空穴与 Bi₂O₃ 的光激发电子快速结合是光催化活性提高的主要原因, 且超氧自由基 (•O₂⁻)、•OH 和 H⁺ 是主要的反应物种。

YU 等^[109]以 α-Bi₂O₃ 为衬底制备了 β-Bi₂O₃ 纳米片, 采用简单的原位生长方法制备了 α/β-Bi₂O₃ 异质相结 (xBB), 具体制备过程如图 9 所示。结果表明, 质量比值为 0.5 的 α/β-Bi₂O₃ 样品对 RhB 的降解速率常数为 0.0297 min⁻¹, 分别比纯 α-Bi₂O₃ 和 β-Bi₂O₃ 高 15.6 和 11.9 倍。形貌分析表明, 交联的 β-Bi₂O₃ 纳米片在 α-Bi₂O₃ 表面生长均匀, 接触界面紧密, 有利于光致电荷载流子的转移, 提高光催化活性。

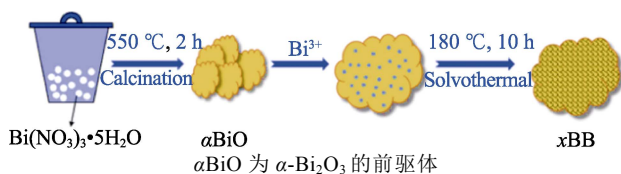


图 9 α/β-Bi₂O₃ 异质相结的合成示意图^[109]

Fig. 9 Schematic diagram of synthesis of α/β-Bi₂O₃ heterojunction^[109]

Bi₂O₃ 与能级不同的半导体材料复合改性形成异质结后, 其光催化性能增强的主要原因有: 其能带界面间易形成异质结构电场, 有利于光致载流子的快速转移, 提高光量子效率; 结合后降低了带隙, 扩展了可见光响应区域, 提高了光利用率; 复合后比表面积相对增大, 提供了更多的活性反应位点。目前, 关于 Bi₂O₃ 半导体复合材料的报道比较多,

但缺乏全面的分析总结, 如不同的异质结类型对光催化性能的影响及影响规律, 在未来的研究中需要更深层次的探索。

3 光催化机理及在环境能源领域的应用

3.1 光催化机理分析

光催化过程中有 5 个互补的步骤, 具体包括自然捕光、光照射下电子-空穴对的生成、载流子的分离和迁移到催化剂表面、空穴和电子在内部电场的作用下通过电荷转移生成•OH 和•O₂⁻等活性自由基、光载流子在催化剂表面或基体中复合^[18]。Bi₂O₃ 及其复合材料的光催化机理如图 10 所示, 其中, E_g 为禁带或带隙, h⁺ 和 e⁻ 分别为价带空穴和导带电子。Bi₂O₃ 及其复合材料的光催化主要反应如下:

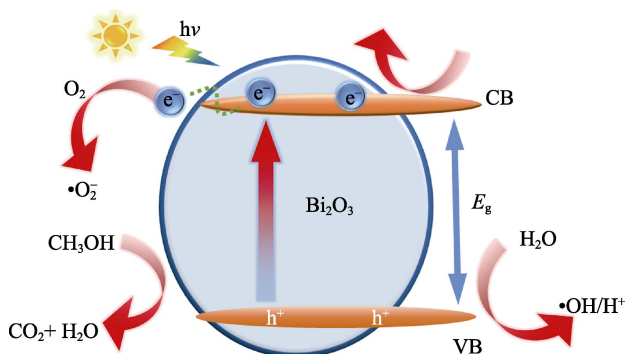
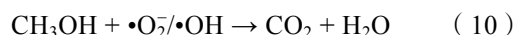
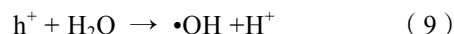
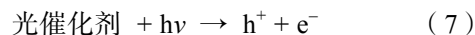


图 10 光催化机理示意图

Fig. 10 Schematic diagram of photocatalytic mechanism

3.2 在环境能源领域的应用

近年来, 以 Bi₂O₃ 为基础构筑的多功能性光催化材料为环境治理和能源储备提供了新的途径。

3.2.1 水环境处理

除了重金属污染和传统有机污染物^[110]外, 药物及个人护理品^[111]、内分泌干扰物^[112]等新兴污染物也正在危害着人们的健康。光催化技术可通过催化剂表面产生的具有强氧化的活性物质 (如•OH、•O₂⁻等) 将污染源中的有害物质矿化为 CO₂ 和 H₂O 等无害小分子, 便于解吸与回收利用。

SANG 等^[113]使用水热法设计出 Bi₂O₃/Bi₂S₃ 异质结结构, 用于去除 RhB 和还原 Cr(VI) 的光催化测试。结果表明, Bi₂O₃/Bi₂S₃ 异质结去除 RhB 和还原 Cr(VI) 的动力学常数分别为 0.064 和 0.025 min⁻¹, 明显高于纯 Bi₂O₃ 和 Bi₂S₃。机理分析表明, 光催化性能的提高主要是形成了 p-n 结, 降低了载流子的传输势垒,

以及大比表面积 (46.31 m²/g) 增加了活化位点。TIAN 等^[114]采用热处理技术成功合成了一种多孔球状 Mn₃O₄/β-Bi₂O₃ 光催化剂。该材料具有显著的光催化降解有机污染物 RhB、双酚 A 和 MB 以及氧化脱除 NO 的活性, 且经过 4 次循环测试后没有明显变化, 具有良好的光稳定性和可重复使用性。

由此可见, Bi₂O₃ 及其复合材料在无机重金属还原和染料、抗生素等难降解有机污染物的光驱动去除上具有实际应用价值, 虽然调控光催化剂性能后会在一定程度上改变了光催化机理, 但其降解污染物的基本原理是利用光照下其光催化剂表面产生的多种氧化性活性物种 (空穴、•OH、•O₂ 和单线态氧等) 的氧化还原和部分吸附协同作用。

3.2.2 固氮脱硫与杀菌消毒

Bi₂O₃ 光催化可在温和的条件下进行固氮与脱硫, 起到一定的净化作用, 此外, 在杀菌技术上也有相关进展。

GAO 等^[115]通过水热沉淀法设计制备了二维 AgCl/Bi₂O₃ 纳米片。在可见光下照射 3 h 时, 其光催化固氮量为 606 μmol/(h·g)。二维纳米片有利于氧空位的形成, 加上 *p-n* 异质结结构, 共同促进了光激发电子-空穴对的快速转移。MOUSAVI-KAMAZANI 等^[116]通过溶剂热法制备出分层花状 AgI/Bi₂O₃ 纳米材料。结果表明, 在可见光下照射 2 h, 且循环使用 5 次后, 对二苯并噻吩的光驱动脱硫效率仍可达 93%。SYED 等^[117]采用超声沉淀法制备了 CaFe₂O₄-Bi₂O₃ 异质结纳米颗粒, 对革兰氏阳性菌和阴性菌的抑菌活性进行了测试。研究发现, 对大肠杆菌和枯草芽孢杆菌的生长有明显的抑制作用。该研究为实现光降解和细菌失活提供了一条有效的途径。

3.2.3 CO₂ 转化还原

当前人类正面临着全球变暖、海平面上升等诸多气候灾害的严峻考验, 然而这一切都跟温室气体 CO₂ 有关。太阳能催化还原二氧化碳 (CO₂RR) 技术具有最直接的环境经济效益。

李鑫等^[118]采用紫外还原法制备了 Bi₂O₃/氧化还原石墨烯 (rGO) 复合光催化剂, 用于光催化 CO₂RR, 生成甲烷 (CH₄) 的产量为 1.012 μmol/g, 比纯 Bi₂O₃ 提高了 96.5%, 且循环使用 4 次后, CH₄ 的产量并没有明显减少。DENG 等^[119]通过空间限制热解法制备了 Bi₂O₃@C 纳米棒, 由于 Bi₂O₃ 纳米粒子包裹在碳基体中的独特结构, 界面效应有效地促进了 CO₂ 电转化为甲酸 (HCOOH)。LIU 等^[120]设计出多导电通道碳基体 (MCCM) 镶嵌超薄 Bi₂O₃ 纳米片 (Bi₂O₃NSs/MCCM), MCCM 的中空结构不仅增强了对 CO₂ 的吸附性, 还加快了表面电荷的分离与传输, Bi₂O₃ 纳米片分级多孔提供了丰富的活化空穴

位点, 缩短了电解质的扩散路径等, 实现了在中等过电位下 CO₂RR 转化 HCOOH 的高选择性、高效能以及良好的长期稳定性。

然而, CO₂RR 领域还处于基础研究阶段, 主要表现在转化效率低下, 远远未能达到实际工业生产的要求, 也缺乏有效的表征技术来明确地指导后续光催化剂的制备, 使其在 CO₂RR 领域上的研究取得实质性突破。CO₂RR 技术的关键在于设计合成出能强吸附 CO₂ 和具有高效稳定的析氢光催化剂, 光催化剂催化 CO₂RR 很大程度上取决于电子结构的吸附性能和中间体的形成^[121]。CO₂ 在不同的还原过电位下, 光催化还原碳质产物可以是 CH₄、HCOOH、甲醇等, 其中 HCOOH (或盐) 是最具有经济效益的还原碳基有机物之一。

3.2.4 水分解制氢

要实现水分解, 光催化剂需要更强的氧化电势 $E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ 和还原电势 $E(\text{H}^+/\text{H}_2)$, 并且禁带宽度一般 $>1.8 \text{ eV}$ ^[122]。Bi₂O₃ 作为优质的可见光激发催化材料, 可见光激发能量约占太阳能的 43%, 而紫外光仅约 5%。因此, 太阳能光催化水分解制 H₂ 和 O₂ 具有广阔的应用前景。

SHAFIQ 等^[123]通过简单的水热法制备了 Bi₂O₃/BiVO₄, 其具有 *p-n* 异质结结构, 测其产 H₂ 光催化活性为 171.13 μmol/(h·g), 是纯 BiVO₄ 的 16 倍。采用同样的制备方法, GOUD 等^[124]制备了 Bi₂O₃/MoS₂ 杂化催化剂, 由于其具有较低的能带结构以及优异的光电性能, 产 H₂ 速率大大提高, 其产 H₂ 量最高达 3075.21 μmol/(h·g), 约是 MoS₂ [428.14 μmol/(h·g)] 的 7 倍。

SALOMÃO 等^[125]通过喷雾热解法合成了 ZnBi₃₈O₆₀/g-Bi₂O₃ 多孔膜, 其比表面积较大, 为 744 m²/g, 连续运行下, ZnBi₃₈O₆₀/g-Bi₂O₃ 薄膜的稳定光电流密度为 0.4 mA/cm², 在较宽的电位窗口下法拉第效率 (FE) 约为 100%; 接着, 又设计了 Bi₂O₃/Al₂Bi₂₄O₃₉/Al₂Bi₄₈O₇₅ 三元异质结无 Cu 光电阴极纳米线, 在 0 V 和 pH=7 条件下, 最高光电流密度为 -4.85 mA/cm², 释 H₂ 量为 348 μmol/(h·cm²), FE 为 93%^[126]。POLICE 等^[127]设计出 Cu₂O/TiO₂/Bi₂O₃ 三元异质结复合材料用于水分解制 H₂。结果表明, 在太阳光下, 该复合材料中 Bi 和 Cu 的最佳负载质量分数均为 2% 时的产 H₂ 量为 3678 μmol/h, 约是纯 TiO₂ (105 μmol/h) 的 35 倍。其中, Cu₂O 增强了 TiO₂ 对光生电子的吸收, Bi₂O₃ 改善了光生电荷的分离。

在析 H₂ 反应过程中, 常会重新结合部分光生电荷, 称为再复合过程, 并释放出一定的能量, 出现制氢效能 (EE) 和 FE 降低等问题, 通常可加入一定的牺牲剂, 以捕获光生空穴和降低反应过电位,

提供光生电子新的转移路径,从而改善光催化析 H₂ 效率。当前,国内更多的光催化剂只是用来光催化制 H₂,很少有储 H₂ 的研究,这可能跟 H₂ 极不稳定的特性有关,如易燃且难以检测等,这对清洁绿色能源 H₂ 的未来研究是一个重大挑战。

3.2.5 电极与超级电容器

近年来,由于新能源汽车朝阳产业的不断兴起,对新型电池电极和超级电容器储能转换装置的研究受到了青睐。

XU 等^[128]首先通过溶剂热法和电化学原位法,由活性炭纤维(ACFP)引入高氧空位 α -Bi₂O₃,构建了三维复合材料(ACFP/ α -Bi₂O₃),其有利于提供光敏电荷快速转移路径和离子扩散。结果表明,ACFP/ α -Bi₂O₃ 具有较高的比容量,在 1 A/g 时达到 906 C/g,比 δ -Bi₂O₃ 提高了 45%。所以由 ACFP/ α -Bi₂O₃ 组装而成的混合超级电容器在 900 W/kg 时,最大能量密度为 114.9 W·h/kg,并表现出了优异的稳定性,在 5500 次循环后保持率为 73.56%。

MANE 等^[129]通过简单的旋转化学沉积技术,在柔性不锈钢网(FSSM)衬底上制备出花状 Bi₂O₃ 薄膜。结果表明,Bi₂O₃/FSSM 作为阳极电极,在电解质 KOH 为 6 mol/L 时具有卓越的循环稳定性(1000 次循环后,电容保持率为 60%),并以活性炭(AC)为阴极,设计出水性非对称超级电容器,其比电容为 36.37 F/g(电流密度为 1 mA/cm²)、能量密度为 18.24 W·h/kg、功率密度为 1008.67 W/kg,在 2 mA/cm² 电流密度下 1000 次循环后,电容保持率为 83.67%。

XU 等^[130]首先以 Bi 基金属和有机骨架 CAU-17 为前驱体,通过空间限制热解法,构建出 Bi 基纳米颗粒,包覆在多孔的碳纳米棒(CNR)中,得到了 Bi-Bi₂O₃/CNR。密度泛函理论计算和动力学分析表明,Bi-Bi₂O₃/CNR 电极在硫酸钠电解液中表现出更高的速率性能、更大的比容量、更长的循环使用寿命。此外,以 Bi-Bi₂O₃/CNR 为阳极、 δ -MnO₂ 为阴极,共同构建的钠离子中性水电池(BSH),可实现高能量密度和功率密度以及 2.4 V 的超宽电位窗口。

综上,Bi₂O₃ 理论上具有比容量大、工作电压窗口宽等优势,是一种很有发展潜力的电池负极材料,主要作为 Li⁺、K⁺、Na⁺ 等水性二次电池的负极材料,但制备出具有优异电化学性能和良好稳定性电极和超级电容器器件仍是未来的一大挑战。

4 结束语与展望

Bi₂O₃ 光催化材料具有良好的热力学和光化学稳定性、合适的能带边缘位置、较宽的可见光响应范围、资源含量丰富、无毒、低电阻等理化特性,

在环境与能源等领域蕴含着巨大的发展潜能。该文主要讨论了 Bi₂O₃ 及其复合材料的光催化性能的最新研究进展,对其构筑策略、去除成效、主要机理进行了阐述,介绍了在光催化水环境处理、光催化水分解制 H₂、固氮脱硫、杀菌消毒、CO₂ 还原、电池电极等领域的应用。Bi₂O₃ 光催化材料具有许多潜在的应用价值,特别是在固碳转碳和产能储能方面的研究应用,但在寻求更高效稳定的光催化剂以及实际应用方面,依然有很长的路要走。对未来的相关研究展望如下:

(1) 部分 Bi₂O₃ 及其复合材料的构筑工艺较繁琐,加强高效、稳定、一步合成方法的研究十分必要。目前,国内对非化学计量的 Bi₂O₃ 的相关研究很少,因此,还需不断构建和完善 Bi₂O₃ 光催化材料体系;

(2) 添加表面活性剂等化学品,成本较高且容易产生二次污染,对表面活性剂等辅助剂的环保高效选择是今后的研究重点。此外,光催化剂多为粉末状,不利于回收与循环利用。因此,构筑出具有磁性且结构稳定的多功能催化剂,促进 Bi₂O₃ 交叉学科的发展,是未来研究的热点;

(3) 加强对光催化剂制备反应过程的热力学规律和动力学条件的探究,以及光照过程中催化剂本身的结构性质变化是否会对光催化性能产生影响,在未来的研究工作中还需更深层次的研究;

(4) 在实际应用方面,除了制备优质的光催化剂外,更重要的是设计出多功能化光催化容器。目前,投入生产应用的光催化容器存在功能单一、太阳光利用效率低、检测系统不完善等不足,导致实际光催化效率不高。因此,亟须构建出多功能的新型光催化容器,以弥补这一缺陷。同时,未来需要对复合光催化剂在环境能源中光催化机理进行深入探究,并系统化分析其界面效应和能带结构特性。

参考文献:

- [1] DENG Y, ZHAO R Z. Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment[J]. *Curr Pollution Rep*, 2015, 1: 167-176.
- [2] HE R A (赫荣安), CAO S W (曹少文), YU J G (余家国), *et al.* Research progress on morphology regulation and surface modification of bismuth based photocatalysts[J]. *Journal of Physical Chemistry (物理化学学报)*, 2016, 32(12): 2841-2870.
- [3] NGUYEN C H, TRAN M L, TRAN T T V, *et al.* Enhanced removal of various dyes from aqueous solutions by UV and simulated solar photocatalysis over TiO₂/ZnO/rGO composites[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 232: 115962.
- [4] SHANDILYA P, SAMBYAL S, SHARMA R, *et al.* Properties, optimized morphologies, and advanced strategies for photocatalytic applications of WO₃ based photocatalysts[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 428: 128218.
- [5] YU K, ZHANG T Y, WANG Y M, *et al.* Anchoring Co₃O₄ on CdZnS to accelerate hole migration for highly stable photocatalytic overall water splitting[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 324:

- 122228.
- [6] NAJAFIAN H, MANTEGHI F, BESHKAR F, *et al.* Fabrication of nanocomposite photocatalyst CuBi₂O₄/Bi₃ClO₄ for removal of acid brown 14 as water pollutant under visible light irradiation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 361: 210-220.
- [7] LIU Y X, TAN H, WEI Y N, *et al.* Cu₂O/2D COFs core/shell nanocubes with antiphotocorrosion ability for efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. *ACS Nano*, 2023, 17(6): 5994-6001.
- [8] YU C M, CHEN X J, LI N, *et al.* Ag₃PO₄-based photocatalysts and their application in organic-polluted wastewater treatment[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 29(13): 18423-18439.
- [9] CHEN F, YANG Q, SUN J, *et al.* Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline by AgI/BiVO₄ heterojunction under visible-light irradiation: Mineralization efficiency and mechanism[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(48): 32887-32900.
- [10] WANG W L, ZHANG H C, CHEN Y G, *et al.* Efficient degradation of tetracycline *via* coupling of photocatalysis and photo-Fenton processes over a 2D/2D α -Fe₂O₃/g-C₃N₄ S-scheme heterojunction catalyst[J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2022, 38(7): 2201008.
- [11] YANG R X, ZHU Z J, HU C Y, *et al.* One-step preparation (3D/2D/2D) BiVO₄/FeVO₄@rGO heterojunction composite photocatalyst for the removal of tetracycline and hexavalent chromium ions in water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 390: 124522.
- [12] LI S J, WANG C C, LIU Y P, *et al.* S-Scheme MIL-101(Fe) octahedrons modified Bi₂WO₆ microspheres for photocatalytic decontamination of Cr(VI) and tetracycline hydrochloride: Synergistic insights, reaction pathways, and toxicity analysis[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 455(2): 140943.
- [13] SARKAR P, DE S, NEOGI S. Microwave assisted facile fabrication of dual Z-scheme g-C₃N₄/ZnFe₂O₄/Bi₂S₃ photocatalyst for peroxymonosulphate mediated degradation of 2,4,6-trichlorophenol: The mechanistic insights[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 307: 121165.
- [14] JIA Z A, ZENG Q R, SUN Y B, *et al.* Controllable construction of a three-dimensional spherical LaFeO₃/Bi₂O₃ heterojunction with enhanced photocatalytic ability for tetracycline degradation[J]. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 2023, 13(5): 481-495.
- [15] HARRIMAN A, THOMAS J M, ZHOU W, *et al.* A new family of photocatalysts based on Bi₂O₃[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1988, 72(1): 126-130.
- [16] ZHANG G H (张格红), WANG T (王彤), GAO X M (高晓梅), *et al.* Progress in the preparation of bismuth oxide photocatalysts and their degradation of organic pollutants in water[J]. *Applied Chemical Industry (应用化工)*, 2018, 47(10): 2260-2263.
- [17] LI H Q (李洪全), YU H (于涵), WANG Z P (王泽普), *et al.* Preparation and characterization of Bi₂O₃ powders with different crystal phases[J]. *Chinese Powder Technology (中国粉体技术)*, 2019, 25(3): 72-77.
- [18] ZAHID A H, HAN Q F. A review on the preparation, microstructure, and photocatalytic performance of Bi₂O₃ in polymorphs[J]. *Nanoscale*, 2021, 13(42): 17687-17724.
- [19] YIN Z M (尹志民), CHEN S Z (陈世柱), PAN Q L (潘青林), *et al.* Preparation of high-purity bismuth trioxide ultrafine powder by melt atomization combustion method[J]. *Chinese Journal of Non Ferrous Metals (中国有色金属学报)*, 1994, 4: 62-64.
- [20] SHEN X P, WU S K, ZHAO H, *et al.* Synthesis of single-crystalline Bi₂O₃ nanowires by atmospheric pressure chemical vapor deposition approach[J]. *Physica E-Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 2007, 39(1): 133-136.
- [21] MONIZ S J A, 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]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(36): 7881-7886.
- [22] LYU W (吕伟), WU L L (吴莉莉), XU R C (徐润春), *et al.* Preparation and characterization of two-dimensional nanostructures-bismuth oxide nanosheets[J]. *Journal of Shandong University (Engineering Edition) (山东大学学报: 工学版)*, 2008, 38(1): 109-112.
- [23] SHARMA R, KHANUJA M, SHARMA S N, *et al.* Reduced band gap & charge recombination rate in Se doped α -Bi₂O₃ leads to enhanced photoelectrochemical and photocatalytic performance: Theoretical & experimental insight[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(32): 20638-20648.
- [24] LIU G (刘果), LU Y Y (卢圆圆), ZHANG J (张静), *et al.* Crystalline phase transition process and photocatalytic performance of Bi₂O₃ prepared by precipitation method[J]. *Journal of Physical Chemistry (物理化学学报)*, 2016, 32(5): 1247-1256.
- [25] LIU Y D, XIN F, WANG F M, *et al.* Synthesis, characterization, and activities of visible light-driven Bi₂O₃-TiO₂ composite photocatalysts [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 498(2): 179-184.
- [26] WU M (吴敏), SHEN Y (沈勇), WANG L M (王黎明), *et al.* Preparation of α -Bi₂O₃/BiOI and its photocatalytic degradation of dyes[J]. *Printing and Dyeing (印染)*, 2019, 45(15): 1-4.
- [27] ZHANG W W (张问问), CHEN D H (陈东辉). Preparation and photocatalytic performance of flake Bi₂O₃[J]. *Chinese Environmental Science (中国环境科学)*, 2019, 39(5): 1961-1966.
- [28] JALALAH M, FAISAL M, BOUZID H, *et al.* Comparative study on photocatalytic performances of crystalline α - and β -Bi₂O₃ nanoparticles under visible light[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 30: 183-189.
- [29] SONG Q (宋强), LI L (李莉), LUO H X (罗鸿祥), *et al.* Photocatalytic degradation of Rhodamine B using hierarchical nano flower ring Bi₂O₃/(BiO)₂CO₃ composite materials[J]. *Journal of Inorganic Chemistry (无机化学学报)*, 2017, 33(7): 1161-1171.
- [30] XIONG Y, WU M Z, YE J, *et al.* Synthesis and luminescence properties of hand-like α -Bi₂O₃ microcrystals[J]. *Materials Letters*, 2008, 62(8/9): 1165-1168.
- [31] SHI Y Y, LUO L J, ZHANG Y F, *et al.* Synthesis and characterization of porous platelet-shaped α -Bi₂O₃ with enhanced photocatalytic activity for 17 α -ethynylestradiol[J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(2): 1049-1064.
- [32] LIN J Y (林金阳), ZHANG Y A (张永爱), YANG Z X (杨尊先), *et al.* The effect of organic solvents on the morphology and field emission properties of bismuth oxide nanostructures[J]. *Journal of Vacuum Science and Technology (真空科学与技术学报)*, 2014, 34(10): 1055-1058.
- [33] WANG J L, YANG X D, ZHAO K, *et al.* Precursor-induced fabrication of β -Bi₂O₃ microspheres and their performance as visible-light-driven photocatalysts[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(32): 9069-9074.
- [34] YAN Y H, ZHOU Z X, CHENG Y, *et al.* Template-free fabrication of α - and β -Bi₂O₃ hollow spheres and their visible light photocatalytic activity for water purification[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 605: 102-108.
- [35] SHI L N (史丽娜), QU Y (曲阳), LI Z J (李志君), *et al.* Preparation and visible light catalytic hydrogen production performance of TiO₂/Bi₂O₃ nanocomposites[J]. *Imaging Science and Photochemistry (影像科学与光化学)*, 2015, 33(5): 426-433.
- [36] CHEN J, ZHAN J, LI Q H. Exploration and crystal phase engineering from bismuthinite ore to visible-light responsive photocatalyst of Bi₂O₃[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, 7(5): 103375.
- [37] ZHANG Z (张昭), FAN G D (樊国栋), ZHENG Y C (郑彦春). Comparative study on the preparation of zirconium doped Bi₂O₃ by coprecipitation method and polyacrylamide gel method[J]. *Journal of Central South University (Natural Science Edition) (中南大学学报: 自然科学版)*, 2011, 42(9): 2600-2605.
- [38] SHAO C M (邵春明), LUO Y (罗艳), XU G Y (徐国跃), *et al.* Preparation and infrared emissivity properties of core shell structured SiO₂@Bi₂O₃ spheres[J]. *Materials Science and Technology (材料科学与工艺)*, 2010, 18(1): 43-45.

- [39] HASHIMOTO T, OHTA H, NASU H, *et al.* Preparation and photocatalytic activity of porous Bi₂O₃ polymorphisms[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(18): 7388-7392.
- [40] LIAN X J (练晓娟), YANG X (杨鑫), LIU S J (刘尚军), *et al.* Preparation by sol gel method and heat treatment β -Bi₂O₃ thin film[J]. Material Protection (材料保护), 2013, 46(S1): 62-64.
- [41] DING P (丁鹏), DU Y G (杜尧国), XU Z L (徐自力). Photocatalytic activity of nano Bi₂O₃ prepared by microemulsion method for benzene series[J]. Journal of Jilin University (Science Edition) (吉林大学学报: 理学版), 2004, 3: 451-454.
- [42] DING P (丁鹏), JIA X R (贾欣茹), TANG Y R (唐艳茹), *et al.* Effect of preparation methods of Bi₂O₃ nanoparticles on their gas-solid heterogeneous photocatalytic activity[J]. Paint Industry (涂料工业), 2007, 9: 51-53, 56.
- [43] WANG Y J (王亚军), GUO L (郭梁), LI Z X (李泽雪), *et al.* Microemulsion synthesis and optical properties of one-dimensional quadrangular Bi₂O₃ nanorods[J]. Rare Metals (稀有金属), 2018, 42(6): 561-566.
- [44] MI Y, HUANG Z Y, HU F L, *et al.* Room-temperature synthesis and luminescent properties of single-crystalline SrMoO₄ nanoplates[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(49): 20795-20799.
- [45] HU A X, YAO Z G, YU X. Phase behavior of a sodium dodecanol allyl sulfosuccinic diester/*n*-pentanol/methyl acrylate/butyl acrylate/water microemulsion system and preparation of acrylate latexes by microemulsion polymerization[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 113(4): 2202-2208.
- [46] PILENI M P. Nanocrystals: Fabrication, organization and collective properties[J]. Comptes Rendus Chimie, 2003, 6(8/9/10): 965-978.
- [47] KHADZHIEV S N, KADIEV K M, YAMPOLSKAYA G P, *et al.* Trends in the synthesis of metal oxide nanoparticles through reverse microemulsions in hydrocarbon media[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2013, 197: 132-145.
- [48] DONG W T, ZHU C S. Optical properties of surface-modified Bi₂O₃ nanoparticles[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2003, 64(2): 265-271.
- [49] XIE D, SU Q M, ZHANG J, *et al.* Graphite oxide-assisted sonochemical preparation of alpha-Bi₂O₃ nanosheets and their high-efficiency visible light photocatalytic activity[J]. Journal of Materials Science, 2014, 49(1): 218-224.
- [50] LI Q W (李清文), LI J (李娟), XIA X (夏熙), *et al.* Solid state synthesis and electrochemical properties of Bi₂O₃ nanoparticles[J]. Acta Chemica Sinica (化学学报), 1999, 57(5): 491-495.
- [51] KANG Q M (康巧梅), WU X X (吴晓雪), LIU X L (刘小琳). Preparation and photocatalytic properties of Bi₂O₃/Bi₂WO₆ photocatalysts[J]. New Chemical Materials (化工新型材料), 2020, 48(10): 211-215.
- [52] MU H R (穆华荣), ZHOU H (周慧), CHEN L P (陈丽萍). Preparation and photocatalytic properties of polymorphous Bi₂O₃ micro nano materials[J]. Chemical Research and Applications (化学研究与应用), 2016, 28(9): 1243-1249.
- [53] YANG F (杨帆), YAO B H (姚秉华), ZHANG T (张亭). Preparation and photocatalytic properties of α -Bi₂O₃ nanofibers[J]. Journal of Xi'an University of Technology (西安理工大学学报), 2018, 34(4): 422-427.
- [54] HUANG Q Q, ZHANG S N, CAI C X, *et al.* β - and α -Bi₂O₃ nanoparticles synthesized *via* microwave-assisted method and their photocatalytic activity towards the degradation of Rhodamine B[J]. Materials Letters, 2011, 65(6): 988-990.
- [55] KUMAR A, KUANG Y, LIANG Z, *et al.* Microwave chemistry, recent advancements, and eco-friendly microwave-assisted synthesis of nanoarchitectures and their applications: A review[J]. Materials Today Nano, 2020, 11: 100076.
- [56] LUNCA P P, SONDERBY S, KERDSONGPANYA S, *et al.* Highly oriented δ -Bi₂O₃ thin films stable at room temperature synthesized by reactive magnetron sputtering[J]. Journal of Applied Physics, 2013, 113(4): 6101.
- [57] STEELE J A, LEWIS R A. *In situ* micro-Raman studies of laser-induced bismuth oxidation reveals metastability of β -Bi₂O₃ microislands[J]. Optical Materials Express, 2014, 4(10): 2133-2142.
- [58] MA Z Y (马占营), YAO B H (姚秉华), HE Y Q (何仰清), *et al.* Synthesis and photocatalytic properties of Bi₂O₃ photocatalysts with network structure[J]. Functional Materials (功能材料), 2013, 44(4): 507-511, 516.
- [59] GAO Y S (高跃生), LI M (黎明), ZHANG Y (张瑜), *et al.* Preparation of nano bismuth oxide by high frequency plasma method[J]. Weapons Materials Science and Engineering (武器材料科学与工程), 2011, 34(6): 90-92.
- [60] WANG C H, SHAO C L, WANG L J, *et al.* Electrospinning preparation, characterization and photocatalytic properties of Bi₂O₃ nanofibers[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 333(1): 242-248.
- [61] WU Z F (武志富). Synthesis of finger like bismuth oxide crystal by microwave assisted bismuth glycol precursor method and its photocatalytic activity[J]. Journal of Intraocular Lens (人工晶体学报), 2019, 48(6): 1067-1071.
- [62] LIANG J, ZHU G Q, LIU P, *et al.* Synthesis and characterization of Fe-doped β -Bi₂O₃ porous microspheres with enhanced visible light photocatalytic activity[J]. Superlattices and Microstructures, 2014, 72: 272-282.
- [63] DAI G P, LIU S Q, LIANG Y. A simple preparation of carbon doped porous Bi₂O₃ with enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 608: 44-48.
- [64] WANG F X, LIANG L, SHI L, *et al.* CO₂ mediated approach to fabricate the visible-light-responsive mesoporous structured carbon/bismuth oxide composites[J]. Applied Catalysis A: General, 2016, 521: 104-110.
- [65] LONG Z Q (龙泽清), SONG H (宋慧), ZHANG G M (张光明). Research progress in modification and application of bismuth halide photocatalysts[J]. Materials Guide (材料导报), 2021, 35(5): 5067-5074.
- [66] LIN S J (林世静), WANG J (王杰), LIU C (刘策), *et al.* Preparation of La doped Bi₂O₃ and its visible light photocatalytic degradation of 4-chlorophenol[J]. Journal of Beijing Institute of Petrochemical Technology (北京石油化工学院学报), 2021, 29(3): 1-6, 21.
- [67] HUANG Y L, QIN J, LIU X X, *et al.* Hydrothermal synthesis of flower-like Na-doped alpha-Bi₂O₃ and improved photocatalytic activity *via* the induced oxygen vacancies[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2019, 96: 353-360.
- [68] WU Y C, HUANG Y T, YANG H Y. Crystallization mechanism and photocatalytic performance of vanadium-modified bismuth oxide through precipitation processes at room temperature[J]. CrystEng Comm, 2016, 18(36): 6881-6888.
- [69] FAISAL M, IBRAHIM A A, BOUZID H, *et al.* Hydrothermal synthesis of Sr-doped α -Bi₂O₃ nanosheets as highly efficient photocatalysts under visible light[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2014, 387: 69-75.
- [70] LI J Z, ZHONG J B, ZENG J, *et al.* Improved photocatalytic activity of dysprosium-doped Bi₂O₃ prepared by sol-gel method[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2013, 16(2): 379-384.
- [71] WU S X, FANG J Z, XU W C, *et al.* Hydrothermal synthesis, characterization of visible-light-driven α -Bi₂O₃ enhanced by Pr³⁺ doping[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2013, 88(10): 1828-1835.
- [72] SHARMA S, MEHTA S K, IBHADON A O, *et al.* Fabrication of novel carbon quantum dots modified bismuth oxide (alpha-Bi₂O₃/C-dots): Material properties and catalytic applications[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 533: 227-237.
- [73] JIANG S, WANG L, HAO W C, *et al.* Visible-light photocatalytic activity of S-doped α -Bi₂O₃[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(25): 14094-14101.
- [74] LIANG Z T, CAO Y L, LI Y Z, *et al.* Solid-state chemical synthesis of rod-like fluorine-doped β -Bi₂O₃ and their enhanced photocatalytic

- property under visible light[J]. Applied Surface Science, 2016, 390: 78-85.
- [75] ZHU E Q, MA Y M, DU H, *et al.* Three-dimensional bismuth oxide/red phosphorus heterojunction composite with enhanced photoreduction activity[J]. Applied Surface Science, 2020, 528: 146932.
- [76] HAO Q, WANG R T, LU H J, *et al.* One-pot synthesis of C/Bi/Bi₂O₃ composite with enhanced photocatalytic activity[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 219: 63-72.
- [77] XUE S S, HE H B, FAN Q Z, *et al.* La/Ce-codoped Bi₂O₃ composite photocatalysts with high photocatalytic performance in removal of high concentration dye[J]. Journal of Environmental Sciences, 2017, 60: 70-77.
- [78] HUA C H (华承贺), MA H C (马红超), DONG X L (董晓丽), *et al.* Synthesis and photocatalytic properties of α -Bi₂O₃ nanotubes/nitrogen doped carbon quantum dots composites[J]. Journal of Chemistry of Colleges and Universities (高等学校化学学报), 2018, 39(2): 200-205.
- [79] SUN Q F (孙秋凡), ZHU Y X (朱玉香), ZHONG X (钟翔), *et al.* Research progress on photocatalysis of metal graphite phase carbon nitride nanotube heterojunction[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2023, 40(7): 1414-1427, 1437.
- [80] ZHU G Q, QUE W X, ZHANG J. Synthesis and photocatalytic performance of Ag-loaded β -Bi₂O₃ microspheres under visible light irradiation[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(39): 9479-9486.
- [81] WANG P F, XU L Y, AO Y H, *et al.* *In-situ* growth of Au and β -Bi₂O₃ nanoparticles on flower-like Bi₂O₂CO₃: A multi-heterojunction photocatalyst with enhanced visible light responsive photocatalytic activity[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 495: 122-129.
- [82] YANG K L, LI J, PENG Y, *et al.* Enhanced visible light photocatalysis over Pt-loaded Bi₂O₃: An insight into its photogenerated charge separation, transfer and capture[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, 19(1): 251-257.
- [83] MOHAMED M M, AHMED S A. Pd-doped β -Bi₂O₃/Bi₂Sn₂O₇ hybrid nanocomposites for photocatalytic fluorene oxidation: A green approach for the synthesis of fluorenone/fluoreneol mixture[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2015, 204: 62-72.
- [84] JIAN S J (简绍菊), WU J L (吴敬林), HE M H (何敏慧), *et al.* Preparation of solar active CE/Bi₂O₃ biomass template and its photocatalytic performance[J]. New Chemical Materials (化工新型材料), 2019, 47(9): 237-240.
- [85] LIM H, RAWAL S B. Integrated Bi₂O₃ nanostructure modified with Au nanoparticles for enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2017, 27(3): 289-296.
- [86] GAO X M, SHANG Y Y, LIU L B, *et al.* Multilayer ultrathin Ag- δ -Bi₂O₃ with ultrafast charge transformation for enhanced photocatalytic nitrogen fixation[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 533: 649-657.
- [87] SUN X F (孙小锋), XIAN T (县涛), DI L J (邸丽景), *et al.* Photocatalytic degradation and reduction properties of AuAg/Bi₂O₃ composites[J]. Journal of Materials Research (材料研究学报), 2020, 34(12): 921-932.
- [88] ZOU Q, LI H, YANG Y, *et al.* Bi₂O₃/TiO₂ photocatalytic film coated on floated glass balls for efficient removal of organic pollutant[J]. Applied Surface Science, 2019, 467: 354-360.
- [89] POORSAJADI F, SAYADI M H, HAJIAN M, *et al.* Synthesis of CuO/Bi₂O₃ nanocomposite for efficient and recycling photodegradation of methylene blue dye[J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2022, 102(18): 7165-7178.
- [90] WEI Y L, RONG B, CHEN X, *et al.* Porous and visible-light-driven *p-n* heterojunction constructed by Bi₂O₃ nanosheets and WO₃ microspheres with enhanced photocatalytic performance[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 256: 117815.
- [91] KRISHNASAMY M, RAJENDRAN R, PAZHANIVEL T, *et al.* Augmenting the photocatalytic performance of direct Z-scheme Bi₂O₃/g-C₃N₄ nanocomposite[J]. Catalysts, 2022, 12(12): 1544.
- [92] ZHAO H C, ZHANG J J, ZHENG H. Facile preparation of dual Z-scheme Bi₂O₃/g-C₃N₄/Ag₆Si₂O₇ photocatalyst for highly efficient visible-light photocatalytic degradation of organic pollutants[J]. Applied Surface Science, 2020, 527: 146901.
- [93] SUDRAJAT H, HARTUTI S. Structural properties and catalytic activity of a novel ternary CuO/g-C₃N₄/Bi₂O₃ photocatalyst[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 524: 227-235.
- [94] ZHANG Q Y, WANG D D, YU R F, *et al.* Excellent photocatalytic degradation of Rhodamine B over Bi₂O₃ supported on Zn-MOF nanocomposites under visible light[J]. Green Processing and Synthesis, 2023, 12(1): 20228123.
- [95] GAO Y L (高艳林), JING H X (景红霞), LI L X (李龙祥), *et al.* Preparation of Bi₂O₃/BiOI composite photocatalyst by solvothermal method and its application for tetracycline degradation[J]. Journal of Composite Materials (复合材料学报), 2022, 39(2): 677-684.
- [96] MANDAL R K, PRADHAN S K. Superior photocatalytic performance of mechanothesized Bi₂O₃-Bi₂WO₆ nanocomposite in wastewater treatment[J]. Solid State Sciences, 2021, 115: 106587.
- [97] XUE W X (薛文兴), XIE L Y (谢丽燕), WANG W J (王万军), *et al.* Multistage structure morphology preparation and photocatalytic properties of β -Bi₂O₃/BiOOH composite photocatalyst[J]. Journal of Materials Research (材料研究学报), 2020, 34(4): 311-320.
- [98] DOU L, JIN X Y, CHEN J F, *et al.* One-pot solvothermal fabrication of S-scheme OV_s-Bi₂O₃/Bi₂SiO₅ microsphere heterojunctions with enhanced photocatalytic performance toward decontamination of organic pollutants[J]. Applied Surface Science, 2020, 527: 146775.
- [99] ZHANG J, QU L N, WU Y H, *et al.* Fabrication of visible-light-driven Bi₂O₃-Bi₃TaO₇ nanocomposite for tetracycline degradation with enhanced photocatalytic efficiency[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2019, 278: 120894.
- [100] TANG X D, WANG Z R, WU N, *et al.* A novel visible-light-active β -Bi₂O₃/BiOBr heterojunction photocatalyst with remarkably enhanced photocatalytic activity[J]. Catalysis Communications, 2019, 119: 119-123.
- [101] ZHEN H J, KHAN M A, XIA M Z, *et al.* Controllable synthesis of flower-root shaped Bi₂O₃/Bi₂MoO₆ heterostructures as an efficient photocatalyst under visible light irradiation[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2018, 372: 78-88.
- [102] PASHA A M K, HOSSEINI M, FAKHRI A, *et al.* Investigation of photocatalytic process for iron disulfide-bismuth oxide nanocomposites by using response surface methodology: Structural and antibacterial properties[J]. Journal of Molecular Liquids, 2019, 289: 110950.
- [103] MA Z Y, HU L L, LI X B, *et al.* A novel nano-sized MoS₂ decorated Bi₂O₃ heterojunction with enhanced photocatalytic performance for methylene blue and tetracycline degradation[J]. Ceramics International, 2019, 45(13): 15824-15833.
- [104] MAJHI D, SAMAL P K, DAS K, *et al.* *a*-NiS/Bi₂O₃ nanocomposites for enhanced photocatalytic degradation of tramadol[J]. ACS Applied Nano Materials, 2018, 2(1): 395-407.
- [105] BERA K K, CHAKRABORTY M, MONDAL M, *et al.* Synthesis of α - β Bi₂O₃ heterojunction photocatalyst and evaluation of reaction mechanism for degradation of RhB dye under natural sunlight[J]. Ceramics International, 2020, 46(6): 7667-7680.
- [106] WANG M J, LI C, LIU B F, *et al.* Facile synthesis of nano-flower β -Bi₂O₃/TiO₂ heterojunction as photocatalyst for degradation RhB[J]. Molecules, 2023, 28(2): 882.
- [107] WANG M J, CHE L, LIU B F, *et al.* Influence of calcination temperature on photocatalyst performances of floral Bi₂O₃/TiO₂ composite[J]. Catalysts, 2022, 12(12): 1635.
- [108] ZHANG J F, HU Y F, JIANG X L, *et al.* Design of a direct Z-scheme photocatalyst: Preparation and characterization of Bi₂O₃/g-C₃N₄ with high visible light activity[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 280: 713-722.

- [109] YU X, FENG Q G, MA D C, *et al.* Facile synthesis of α/β -Bi₂O₃ hetero-phase junction by a solvothermal method for enhanced photocatalytic activities[J]. *Molecular Catalysis*, 2021, 503: 111431.
- [110] LIU X J, LIU J Y, CHU H P, *et al.* Enhanced photocatalytic activity of Bi₂O₃-Ag₂O hybrid photocatalyst[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 347: 269-274.
- [111] MA X (马雄), CHEN K Y (陈凯怡), NIU B (牛斌), *et al.* Photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride by BiOCl_{0.9}I_{0.1}/β-Bi₂O₃ composites under simulated sunlight[J]. *Chinese Journal of Catalysis (中国催化学报)*, 2020, 41(10): 1535-1543.
- [112] CHU L L, ZHANG J, WU Z S, *et al.* Solar-driven photocatalytic removal of organic pollutants over direct Z-scheme coral-branch shape Bi₂O₃/SnO₂ composites[J]. *Materials Characterization*, 2020, 159: 110036.
- [113] SANG Y, CAO X, DAI G D, *et al.* Facile one-pot synthesis of novel hierarchical Bi₂O₃/Bi₂S₃ nanoflower photocatalyst with intrinsic p-n junction for efficient photocatalytic removals of RhB and Cr(VI)[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 381: 120942.
- [114] TIAN S P, BELLO I A, PENG J H, *et al.* Fabricating Mn₃O₄/β-Bi₂O₃ heterojunction microspheres with enhanced photocatalytic activity for organic pollutants degradation and NO removal[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 854: 157223.
- [115] GAO X M, SHANG Y Y, LIU L B, *et al.* Chemisorption-enhanced photocatalytic nitrogen fixation via 2D ultrathin p-n heterojunction AgCl/δ-Bi₂O₃ nanosheets[J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 371: 71-80.
- [116] MOUSAVI-KAMAZANI M, GHODRATI M, RAHMATOLAHZADEH R. Fabrication of Z-scheme flower-like AgI/Bi₂O₃ heterojunctions with enhanced visible light photocatalytic desulfurization under mild conditions[J]. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 2020, 31: 5622-5634.
- [117] SYED A, ELOGRBAN A M, BAHKALI A H, *et al.* Visible-light sensitization and recombination delay through coupling CaFe₂O₄ on Bi₂O₃ nanocomposite for high performance photocatalytic and antibacterial applications[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2021, 26: 101336.
- [118] LI X (李鑫), WANG L (汪莉), ZHANG R (张如), *et al.* Preparation of Bi₂O₃/RGO and its photocatalytic performance for CO₂ reduction[J]. *Functional Materials (功能材料)*, 2016, 47(10): 10225-10229, 10234.
- [119] DENG P L, YANG F, WANG Z T, *et al.* Metal-organic framework-derived carbon nanorods encapsulating bismuth oxides for rapid and selective CO₂ electroreduction to formate[J]. *Angewandte Chemie*, 2020, 132(27): 10899-10905.
- [120] LIU S, LU X F, XIAO J, *et al.* Bi₂O₃ nanosheets grown on multi-channel carbon matrix to catalyze efficient CO₂ electroreduction to HCOOH[J]. *Angewandte Chemie*, 2019, 131(39): 13966-13971.
- [121] FRANCKE R, SCHILLE B, ROEMELT M, *et al.* Homogeneously catalyzed electroreduction of carbon dioxide-methods, mechanisms, and catalysts[J]. *Chemical Reviews*, 2018, 118(9): 4631-4701.
- [122] AN P (安攀), ZHANG Q H (张庆慧), YANG Z (杨状), *et al.* Research progress of solar hydrogen production technology under double carbon target[J]. *Acta Chem (化学学报)*, 2022, 80(12): 1629-1642.
- [123] SHAFIQ F, TAHIR M B, HUSSAIN A, *et al.* The construction of a highly efficient p-n heterojunction Bi₂O₃/BiVO₄ for hydrogen evolution through solar water splitting[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(7): 4594-4600.
- [124] GOUD B S, KOYYADA G, JUNG J H, *et al.* Surface oxygen vacancy facilitated Z-scheme MoS₂/Bi₂O₃ heterojunction for enhanced visible-light driven photocatalysis-pollutant degradation and hydrogen production[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(38): 18961-18975.
- [125] SALOMÃO P E A, DE SOUZA BARBOSA L R, ANDRADE T S, *et al.* ZnBi₃₈O₆₀/Bi₂O₃ photocathode for hydrogen production from water splitting[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(54): 28603-28612.
- [126] SALOMÃO P E A, GOMES D S, FERREIRA E J C, *et al.* Photoelectrochemical hydrogen production from water splitting using heterostructured nanowire arrays of Bi₂O₃/BiAl oxides as a photocathode[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, 194: 276-284.
- [127] POLICE A K R, VATTIKUTI S V P, MANDARI K K, *et al.* Bismuth oxide cocatalyst and copper oxide sensitizer in Cu₂O/TiO₂/Bi₂O₃ ternary photocatalyst for efficient hydrogen production under solar light irradiation[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(10): 11783-11791.
- [128] XU J, MENG Z S, HAO Z Y, *et al.* Oxygen-vacancy abundant alpha bismuth oxide with enhanced cycle stability for high-energy hybrid supercapacitor electrodes[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 609: 878-889.
- [129] MANE S A, KASHALE A A, KAMBLE G P, *et al.* Facile synthesis of flower-like Bi₂O₃ as an efficient electrode for high performance asymmetric supercapacitor[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 926: 166722.
- [130] XU M Z, GONG S Q, NIU Y L, *et al.* Bismuth-based metal-organic frameworks derived rod-like nanoreactors for neutral aqueous battery-type anode[J]. *Science China Materials*, 2022, 66(1): 106-117.

(上接第 1664 页)

- [42] SCHICK S, GROTEN R, SEIDE G H. Performance spectrum of home-compostable biopolymer fibers compared to a petrochemical alternative[J]. *Polymers*, 2023, 15: 1372.
- [43] SANIVADA U K, MÁRMOL G, BRITO F P, *et al.* PLA composites reinforced with flax and jute fibers-A review of recent trends, processing parameters and mechanical properties[J]. *Polymers*, 2020, 12(10): E2373.
- [44] MU W L, CHEN X L, LI S J, *et al.* Mechanical performances analysis and prediction of short plant fiber-reinforced PLA composites[J]. *Polymers*, 2023, 15(15): 3222.
- [45] AGUADO R J, ESPINACH F X, JULIAN F, *et al.* Tensile strength of poly(lactic acid)/bleached short hemp fiber fully green composites as replacement for polypropylene/glass fiber[J]. *Polymers*, 2023, 15(1): 146.
- [46] YUE T Q, WANG H B, FU Y, *et al.* Non-isothermal crystallization of titanium-dioxide-incorporated rice straw fiber/poly(butylene succinate) biocomposites[J]. *Polymers*, 2022, 14(7): 1479.
- [47] XIE L K, HUANG J C, XU H G, *et al.* Effect of large sized reed fillers on properties and degradability of PBAT composites[J]. *Polymer Composites*, 2023, 44(3): 1752-1761.
- [48] WANG Y Y, WANG Y, ZHU W B, *et al.* Flexible poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate) enabled high-performance polylactide/wood fiber biocomposite foam[J]. *Industrial Crops and Products*, 2023, 204: 117381.
- [49] ADEKOMAYA O. Adaption of green composite in automotive part replacements: Discussions on material modification and future patronage[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(8): 8807-8813.
- [50] AKAMPUMUZA O, WAMBUA P M, AHMED A, *et al.* Review of the applications of biocomposites in the automotive industry[J]. *Polymer Composites*, 2017, 38(11): 2553-2569.