

# 蕨草状氧化铋/碳纸柔性复合物的原位制备及其增强的光催化活性

赫荣安, 黄溢妍, 徐璐瑶, 司舒同, 何锦涛, 许第发

(环境光催化应用技术湖南省重点实验室, 长沙学院, 长沙 410022)

**摘 要:** 氧化铋( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )是一种重要的可见光光催化剂, 在光催化降解有机污染物、污水处理方面有一定的应用潜力。然而,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  比表面积较低、其光生电子与空穴复合快等缺点都导致其光催化性能较差, 严重制约了其应用。同时,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的粉末形态不利于回收利用, 也使其应用受到较大的限制。为此, 以柔性导电碳纸作基底, 采用电化学沉积和后续原位氧化的方法, 制备了柔性  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ /碳纸复合光催化剂, 以提高其光催化性能和操作便利性。制备的复合物中, 具有蕨草状分级结构的  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  牢固地长在碳纸基底上。在可见光光催化分解水中苯酚的反应中,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ /碳纸复合物的光催化性能不仅明显优于无分级结构的  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  粉体, 还优于有一定分级结构的  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 。结合  $\text{N}_2$  吸附、紫外可见漫反射光谱、荧光和自由基测试等测试分析, 发现  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ /碳纸复合光催化剂的性能提升源于  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的分级结构和导电碳纸的电子捕获作用。分级结构有利于  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的光吸收和与反应物的接触, 而碳纸的电荷捕获作用能有效分离  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的光生电子和空穴, 从而共同促进光生载流子的有效利用。此外, 复合光催化剂所具有的宏观尺度、柔性和二维形貌等特征也使其使用和回收变得更为方便。本研究为柔性分级结构光催化剂的设计提供了一个新的思路。

**关键词:** 氧化铋; 碳纸; 分级结构; 原位制备; 光催化

中图分类号: TQ175 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)01-0049-09

网络出版时间: 2022-12-05



## *In-situ* Preparation of Flexible Fern-Like $\text{Bi}_2\text{O}_3$ /Carbon Paper Composite with Enhanced Photocatalytic Activity

HE Rong'an, HUANG Miyan, XU Luyao, SI Shutong, HE Jintao, XU Difa

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

**Abstract:** Bismuth oxide ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) is an important visible-light-driven photocatalyst, which possesses an application potential in photocatalytic degradation of organic pollutants and treatment of wastewater. However, low specific surface area and rapid recombination of carriers lead to a poor photocatalytic performance of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , seriously restricting its application. Besides, the particle morphology of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  is also not conducive to recycling and application. In this work, a flexible  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ /carbon paper composite photocatalyst was prepared via electrochemical deposition and subsequent *in-situ* oxidation to improve its photocatalytic performance and operation convenience. In the as-prepared composite photocatalysts, fern-like  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  with a hierarchical structure is grown on the carbon paper substrate. In the visible-light-driven photocatalytic degradation of phenol in water, the photocatalytic performance of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ /carbon paper composite can surpasses  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  powder without a hierarchical structure and precedes the  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  with a hierarchical structure. Based on the analysis of  $\text{N}_2$  adsorption, diffuse reflection spectra, photoluminescence and reactive radical, the improved activity of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ /carbon paper composite is ascribed to the fern-like hierarchical structure of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  and the electron capturing role of conductive carbon paper. The hierarchical structure favors the light absorption of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  and its contact with reactants, while the electron capturing role of carbon paper can effectively separate the photogenerated electrons and holes in  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , thus promoting the utilization of carriers. In addition, the macro-size, flexibility and two-dimensional morphology of the composite also make the operation and recycling more convenient. This study provides an effective strategy for the design of flexible photocatalysts with a hierarchical structure.

**Keywords:** bismuth oxide; carbon paper; hierarchical structure; *in situ* preparation; photocatalysis

收稿日期: 2022-07-19。 修订日期: 2022-08-05。

基金项目: 国家自然科学基金(52073034, 21871030); 湖南省教育厅重点项目(18A370); 湖南省自然科学基金(2018JJ2457)。

第一作者: 赫荣安(1973—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-07-19. Revised date: 2022-08-05.

First author: HE Rong'an (1973—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: hslra@sina.com

光催化技术以其安全、节能的特点,在污水处理中有着良好的应用前景。特别是利用可见光进行光催化污染物去除,在实际应用中更具优势<sup>[1–6]</sup>。这是由于可见光在太阳能中占比最高,而且对人体更加安全。相应的,可见光光催化剂的研究也更加广泛<sup>[7–11]</sup>。在可见光光催化剂中,氧化铋( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )是较为常见的一种,其无毒、廉价、制备方便灵活的特点对于实际应用非常有利,也吸引了越来越多的关注<sup>[7,12–14]</sup>。然而, $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 单独使用的效果较差。这主要是由于其光生电子容易与空穴复合,从而妨碍了空穴氧化污染物的反应。 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 颗粒的比表面积较低时,这一情况还会加剧。此外, $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 粉体在使用中回收和重复使用困难,这对于其大范围应用也是非常不利的。

要抑制光生电子和空穴的复合,构建异质结是较为有效的手段,包括梯型异质结、Schottky 结等<sup>[15–19]</sup>。利用石墨烯、氧化石墨烯、碳纳米管等碳质纳米材料构建 Schottky 异质结被证明是一条有效途径<sup>[20–24]</sup>。同时,碳质材料稳定性高、自然丰度大、来源丰富,也使其在应用方面有较大优势。然而,石墨烯、还原氧化石墨烯、碳纳米管等都是纳米尺度的,只适合用于进行光催化剂的表面装饰,而不适合作为基底材料。用这些碳质材料修饰光催化剂的表面,虽可明显促进光生载流子的分离,但也会阻碍光催化剂的光吸收和表面反应,因此,对复合光催化剂的性能的提升是有局限性的。He 等<sup>[25]</sup>利用自制的氧化石墨烯泡沫作基底,在其上沉积 BiOI 纳米片,使制备的复合光催化剂的活性有了显著提升,优于用氧化石墨烯进行表面修饰的 BiOI。不过,这种氧化石墨烯泡沫是三维的,当其尺寸大到一定程度后,其内部的光吸收会明显减弱,而反应物进入其内部也会变得困难,加上石墨烯本身的价格昂贵,故也有一定的局限性。近年来,二维的导电碳布和碳纸开始吸引了研究者的注意<sup>[26–30]</sup>。它们不仅有良好的导电性,而且是宏观尺度材料,可弯折和裁剪,便于使用,其价格也比石墨烯和碳纳米管便宜很多,因而,更具应用潜力。

除了构建异质结,控制制备具有分级结构的光催化剂,也可有效提高光催化剂的活性。分级结构不仅可有效增加光催化剂的比表面积,还能减小反应物到达其表面的流动阻力,促进载流子与反应物的结合,使光生载流子的利用效率得到提升<sup>[31–34]</sup>。目前,具有分级结构的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  可通过水热法、化学沉淀法、前驱体转化法等方法,并借助模板剂、抑

制剂或合适的载体等制备得到<sup>[35–40]</sup>。不过,这些方法制备的分级结构的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  主要是粉体催化剂,要将他们负载到宏观尺度的载体上用于实际,并保持其分级结构,仍具有较大的挑战性。

为此,本研究采用导电碳纸作为基底材料,利用电化学沉积和后续煅烧氧化的方法,在导电碳纸上沉积具有分级结构的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,制备出可徒手操作的柔性  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ /碳纸复合光催化剂,并对其结构和性能进行测试和分析。

## 1 实验

### 1.1 样品的制备

所使用的试剂均为分析纯,包括  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (广东化学试剂工程技术有限公司研发中心,广州)、乙醇和苯酚(天津光诚化学试剂有限公司)。所有试剂都不进行任何处理而直接使用。

**Bi/碳纸前驱体(Bi-C)的制备:** 在 100 mL 玻璃电解池中,加入  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  水溶液(5 g/L),将 2 张导电碳纸插入溶液,并分别接入直流稳压电源的负极和正极,在 2.0 V 电压下通电 10 min,此时,负极端碳纸浸入溶液的部分会变为亚光黑色,说明有单质 Bi 沉积在上面,将碳纸取出,用蒸馏水和乙醇漂洗、干燥,得到 Bi/碳纸柔性复合前驱体,标记为 Bi-C。

**$\text{Bi}_2\text{O}_3$ /碳纸复合光催化剂( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -C)的制备:** 将前驱体 Bi-C 置于瓷舟中,放入马弗炉,以 10 °C/min 的升温速率升至 300 °C,并保温 3 h,使前驱体中的单质 Bi 被原位氧化成  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,最终得到  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  和碳纸的复合物,标记为  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -C。

与  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -C 中  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  相同晶体结构  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  粉体( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -b)的制备:采用与  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -C 制备相同的方法,唯一差别是把碳纸改为 Cu 片,即先通过电化学的方法,在 Cu 片上沉积单质 Bi,再通过原位氧化,使其转化为  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,然后,从 Cu 片上剥离,得到  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  粉体,标记为  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -b,作为  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -C 的对照。

此外,还采用常规的液相反应法制备了  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  粉体,作为参照。即在  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  水溶液(5 g/L)中加入 NaOH 溶液(1 mol/L),调节溶液 pH 值达到 14,继续搅拌 3 h,得到淡黄色沉淀,经洗涤、离心和干燥处理后,再在 300 °C 热处理 3 h,得到淡黄色  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  粉末,标记为  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -a。

### 1.2 样品的表征

用 FEI NanoLab G3 场发射扫描电子显微镜(SEM)进行样品的形貌观察;用布鲁克公司的 D8

Advance X-射线衍射仪(XRD)进行样品的晶体结构分析,用 Thermo Scientific K-Alpha 光电子能谱仪(XPS, Cu 靶)分析样品元素及价态;采用岛津公司的 UV-2600 光谱仪分析样品的紫外-可见漫反射光谱(DRS);用日立公司的 Hitachi F-7000 荧光光谱仪(PL)分析样品的光生载流子复合情况(激发波长为 450 nm),用美国康塔公司的 Autosorb iQ 气体吸附仪测试样品的  $N_2$  吸附-脱附等温线,进而根据测得的等温线计算比表面积和孔径分布。

### 1.3 光催化性能测试

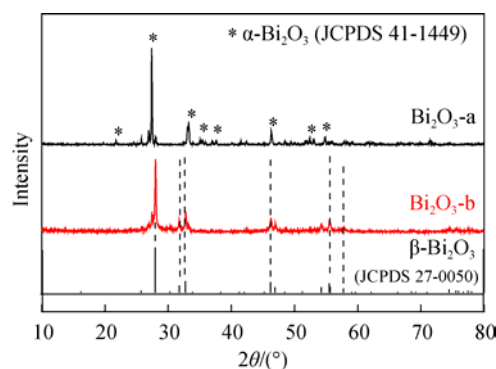
以苯酚为标的物,用水溶液中苯酚的去除效率评价样品的光催化性能。将 50 mg 的样品加入装有 10 mL 苯酚溶液(100 mg/L)的培养皿( $d = 60$  mm)中,盖上玻璃盖,然后,用 60 W 的 LED 灯( $\lambda > 400$  nm)由上方向下进行照射,在照射时间分别为 20、40、60、90、120、150 min 时进行取样,用岛津 UVmini-1280 光谱仪测定一次苯酚溶液的紫外-可见光谱,以光谱中 269 nm 处特征吸收峰强度反映苯酚的浓度变化。光催化反应中自由基的含量用电子自旋共振(EPR)进行分析,测试在布鲁克公司的 MEX-nano 光谱仪上进行,调制频率为 100 kHz,微波功率为 15 mW,自由基捕获剂为 5,5'-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)。

## 2 结果与讨论

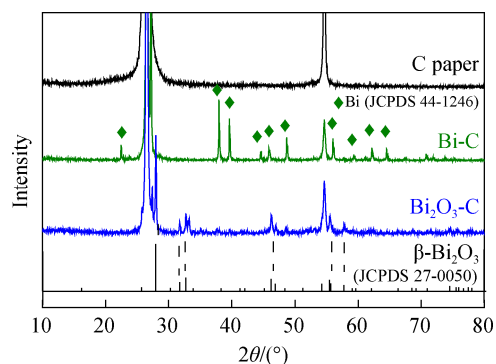
### 2.1 结构和形貌

图 1a 为所制备的  $Bi_2O_3$ -a 和  $Bi_2O_3$ -b 的 XRD 谱。在  $Bi_2O_3$ -a 的谱中,  $27.5^\circ$ 、 $33.3^\circ$ 、 $46.4^\circ$  和  $52.4^\circ$  处的衍射峰与单斜相  $Bi_2O_3$  (JCPDS 41-1449)相匹配,表明  $Bi_2O_3$ -a 为  $\alpha$ - $Bi_2O_3$ 。 $Bi_2O_3$ -b 的谱与四方相  $Bi_2O_3$  (JCPDS 27-0050)相符,显示其为  $\beta$ - $Bi_2O_3$ 。图 1b 为碳纸、Bi-C 和  $Bi_2O_3$ -C 的 XRD 谱。在碳纸的谱图中,在  $26.5^\circ$ 、 $54.6^\circ$  处出现了明显的衍射峰,分别对应石墨的(002)和(004)晶面。在 Bi-C 的 XRD 谱中,除了石墨的衍射峰外,还在  $22.4^\circ$ 、 $27.3^\circ$ 、 $38.0^\circ$ 、 $39.6^\circ$ 、 $48.7^\circ$ 、 $55.7^\circ$  等处出现了衍射峰,与金属 Bi (JCPDS 44-1246)相匹配,表明碳纸上沉积了金属 Bi。在  $Bi_2O_3$ -C 的谱中,除了石墨的衍射峰外,还在  $27.9^\circ$ 、 $32.0^\circ$ 、 $32.7^\circ$ 、 $46.1^\circ$  和  $55.5^\circ$  处出现了新的衍射峰。与四方相  $Bi_2O_3$  (JCPDS 27-0050)匹配,表明生成的是  $\beta$ - $Bi_2O_3$ 。谱中没有发现属于金属 Bi 的峰,说明沉积在碳纸上的金属 Bi 已经完全原位转化为  $Bi_2O_3$ 。这种原位转化与 He 等制备  $Bi_2Se_3/g-C_3N_4$  的方法有些相似<sup>[41]</sup>,都是利用高温气-固相反应来

实现催化剂的原位转化,虽然反应的固体和气体不同,固体的尺寸也不同,但原位转化反应都进行得较为完全,这对于复合光催化剂的制备有很好的参考意义。在制备中,无论采用碳纸还是 Cu 片,沉积的金属 Bi 氧化都生成了亚稳态  $\beta$ - $Bi_2O_3$ 。通常在煅烧制备  $\beta$ - $Bi_2O_3$  时,容易产生  $\alpha$ - $Bi_2O_3$ ,而要得到较纯的  $\beta$ - $Bi_2O_3$ ,需要采用含有碳酸根或醋酸根的前驱体,并控制煅烧温度,使生成的  $\beta$ - $Bi_2O_3$  表面残留一定的分解产物,以降低表面能,从而增加产物的稳定性<sup>[42-43]</sup>。而本研究采用的是直接氧化金属 Bi,没有分解残留物,且生成的  $\beta$ - $Bi_2O_3$  没有出现转化成  $\alpha$ - $Bi_2O_3$  的情况,因此,推测是碳纸或 Cu 片与  $\beta$ - $Bi_2O_3$  结合,增加了生成的  $\beta$ - $Bi_2O_3$  的稳定性。根据碳纸负载  $Bi_2O_3$  前后的质量增加(24%)和碳纸煅烧前后的质量损失(2%),可计算出  $Bi_2O_3$ -C 中  $Bi_2O_3$  的质量分数为 21%。



(a)  $Bi_2O_3$ -a and  $Bi_2O_3$ -b



(b) C paper, Bi-C and  $Bi_2O_3$ -C

图 1 (a)  $Bi_2O_3$ -a 和  $Bi_2O_3$ -b、(b) 碳纸、Bi-C、 $Bi_2O_3$ -C 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of (a)  $Bi_2O_3$ -a,  $Bi_2O_3$ -b, and (b) C paper, Bi-C,  $Bi_2O_3$ -C

图 2 为  $Bi_2O_3$ -a、 $Bi_2O_3$ -b、Bi-C 和  $Bi_2O_3$ -C 的 SEM 照片。 $Bi_2O_3$ -a 颗粒呈现出规整的棱柱外观,

无分级结构(图 2a)。 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-b}$  具有一定的分级结构(图 2b)。图 2c 为前驱体  $\text{Bi-C}$  的正面图像,从图 2c 可以看出,沉积在表面的金属  $\text{Bi}$  呈现出了明显的分级结构,比  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-b}$  的分级结构更明显,尺寸也更大。当金属  $\text{Bi}$  原位氧化形成  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  后,依旧保持了原有的分级形貌(图 2d),看起来非常像蕨草的叶子(图 2d 插图)。通过放大的图像(图 2d),还可看到颗粒中有较多孔隙。这种分级结构能使光和反应物在缝隙间通过,非常有利于物质的传输和对光的吸

收,因而有利于光催化反应。碳纸的颜色原为带光泽的黑色,而在电化学处理后,碳纸上沉积了金属  $\text{Bi}$  的部分呈现亚光黑色,如图 2b 中插图所示。当沉积了金属  $\text{Bi}$  的碳纸( $\text{Bi-C}$ )经过煅烧处理后,颜色明显变浅,(见图 2d 中插图),这时,金属  $\text{Bi}$  已被原位氧化成了  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,前驱体  $\text{Bi-C}$  已转变为目标产物  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$ 。样品的 XRD 谱也印证了这一过程。与  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-b}$  相比, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  的分级结构更加明显,尺寸更大,并开始呈现出多级结构。

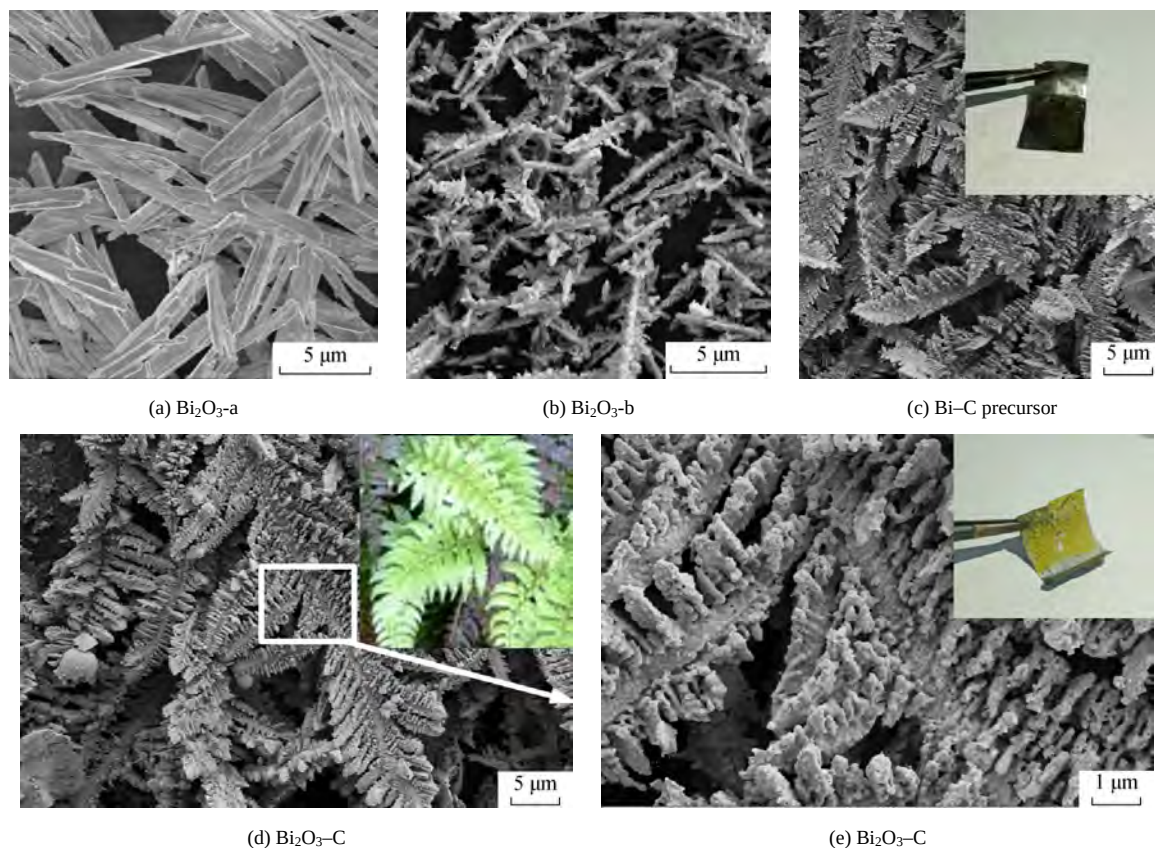


图 2 (a)  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-a}$ 、(b)  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-b}$ 、(c)  $\text{Bi-C}$  前驱体和(d、e) $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  柔性复合物的 SEM 照片  
Fig. 2 SEM images of (a)  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-a}$ , (b)  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-b}$ , (c)  $\text{Bi-C}$  precursor and (d, e)  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  flexible composite

## 2.2 孔隙结构

图 3a 为  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-a}$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-b}$  和  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线。为了便于比较,将所用碳纸也在  $300\text{ }^\circ\text{C}$  空气中热处理 3 h,并进行  $\text{N}_2$  吸附测试。 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-a}$  的  $\text{N}_2$  吸附量很小,表明其基本为无孔的结构, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-b}$  和碳纸(煅烧处理)的吸附量明显高于  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-a}$ ,且吸附-脱附等温线都有迟滞环,显示它们都存在介孔,并具有更大的比表面积。 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线有更大的迟滞环,显示样品中有较多的介孔。从 Barret-Joyner-Halender(BJH)模型计算得到的孔径分布(图 3b)可以更清楚地看出

样品的这些孔隙结构特点。基于脱附等温线,计算得到  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-a}$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-b}$ 、碳纸(煅烧处理)和  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  的比表面积分别为  $4\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $18\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $13\text{ m}^2/\text{g}$  和  $22\text{ m}^2/\text{g}$ 。根据碳纸(煅烧处理)和  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  的比表面积,结合  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  中  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的质量占比(21%),可以估算出  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  中  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的比表面积约为  $54\text{ m}^2/\text{g}$ 。对比图 3 和图 2 还可发现,所得样品孔隙结构特点与其形貌一致。 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-a}$  主要为规整的棱柱形貌,内部没有孔隙,比表面积较低。 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-b}$  具有分级结构,故其比表面积明显高于  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-a}$ 。 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  中的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  分级结构更为明显,并呈现出多级结构,

形成类似蕨草的形貌,“枝杈”之间相互交织,形成了较多的狭缝介孔(图 2d),故相应的比表面积比  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-b}$  又有明显增加。

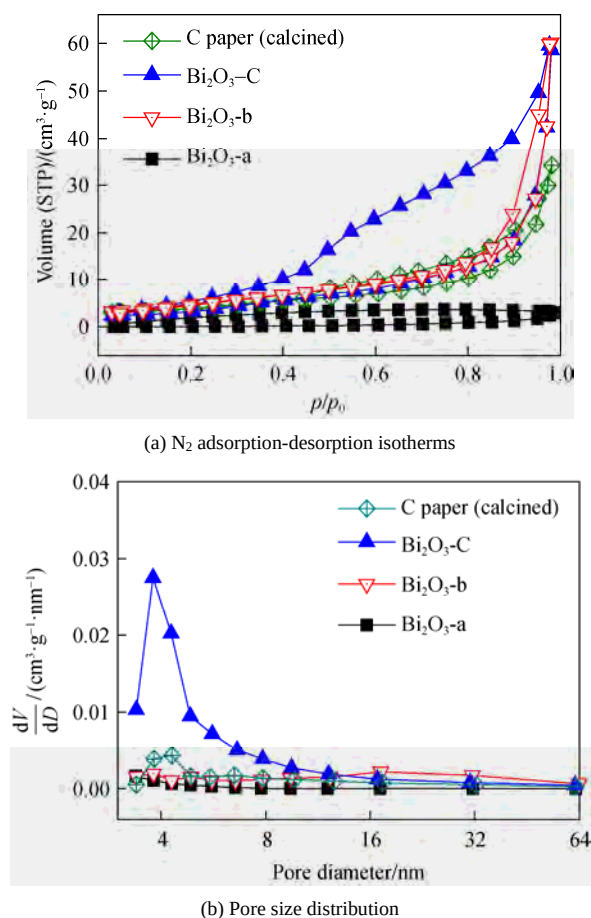


图 3  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 、碳纸(煅烧处理)和  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线和孔径分布

Fig. 3  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , C paper (calcined) and  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$

### 2.3 光学特性

图 4a 为  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-a}$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-b}$  和  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  的 DRS 光谱。 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-a}$  的吸收曲线中, 400~450 nm 区间的吸收谱线为迅速下降的直线, 当波长大于 450 nm 时, 吸收强度接近零。由此, 可判断其吸收带边为 450 nm, 带隙( $E_g$ )为 2.76 eV。类似的, 可由  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-b}$  的吸收曲线判断出其吸收带边为 525 nm ( $E_g=2.36$  eV)。对比  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-a}$  和  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-b}$  可以看出, 对于波长小于 420 nm 的光,  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-a}$  的吸收强度相对更大, 而对于波长大于 420 nm 光的吸收,  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-b}$  更占优势。 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  在整个测试波长范围都有明显的吸收, 这主要是  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  中石墨碳纸为黑色, 能吸收全部可见光的缘故。根据  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  吸收曲线迅速下降段的位置, 判断其  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  吸收带边的位置为

523 nm, 相应的  $E_g$  为 2.37 eV, 与  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-b}$  基本相同。在 520~800 nm 范围,  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  的吸收谱线并不是一条水平直线, 而是向下弯曲的弧线, 显示  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  中  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  对这一范围波长的光还有一定的吸收。而  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-b}$  的谱显示,  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  在这一范围并没有光吸收。由此可知, 这一现象主要是  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  中  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的分级结构引起的, 即蕨草状的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  相互交错, 形成了空间网络结构, 光经过时, 会在其中发生多次散射, 增加了光程, 使光的能量有一定的损耗, 造成光吸收的假象。从这也可看出,  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  中  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的分级结构已在增加入射光光程方面有明显的作用。虽然  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-b}$  也具有一定的分级结构, 但分级结构不如  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  显著, 故其增加入射光光程的作用并不明显。

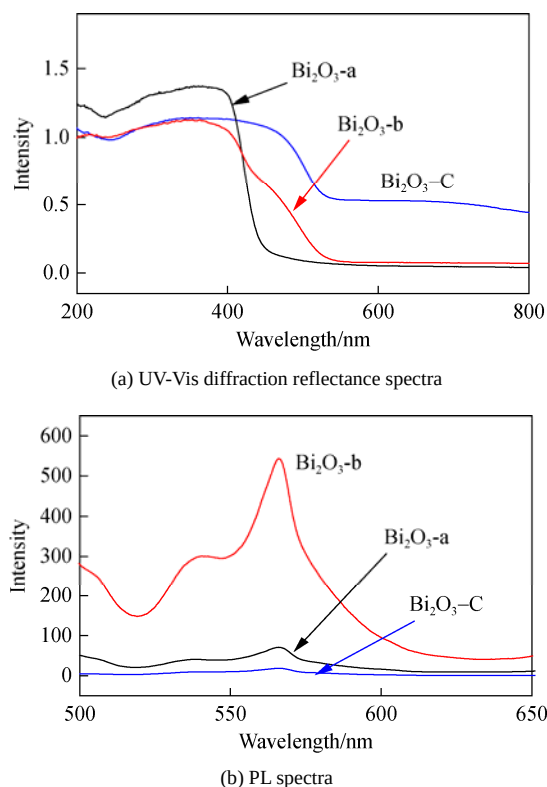


图 4  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-a}$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-b}$  和  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  的(a)紫外-可见漫反射 (DRS)光谱及(b)荧光光谱

Fig. 4 (a) UV-Vis diffraction reflectance spectra (DRS) and (b) Photoluminescence (PL) spectra of  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-a}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-b}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$

图 4b 为采用 450 nm 激光器激发测得的  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-a}$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-b}$  和  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  的荧光光谱。3 个样品的荧光光谱在 568 nm 处均出现明显的峰。 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-b}$  的荧光峰最强, 明显强于  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-a}$ , 表明  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-b}$  上产生了更多的光生载流子。 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  的谱峰强度明显要弱于  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-b}$ , 表明其复合的光生电子和空穴明

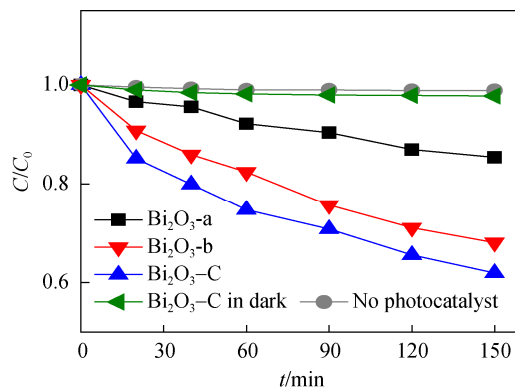
显少于  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-b}$ 。这与碳纸对光生电子的捕获作用有关。 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-b}$  在没有进行光催化反应时, 光生电子和空穴会完全复合, 产生荧光。当  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  与碳纸复合后, 其  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  上产生的光生电子会迁移到导电能力较强的碳纸上, 从而有效抑制电子与空穴的复合, 使荧光强度减弱。

## 2.4 光催化性能及机理分析

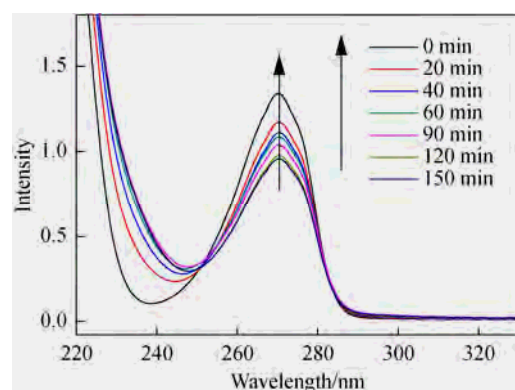
图 5a 对比了样品可见光光催化降解苯酚的性能。由于苯酚对可见光是透明的, 在光照条件下不易发生光解, 故在不加光催化剂的情况下, 其浓度基本不变。不进行光照时,  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  对苯酚仅有微弱的吸附, 可忽略不计。在分别加入  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-a}$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-b}$  和  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  并进行光照后, 苯酚的相对浓度有了明显的降低。从苯酚相对浓度下降的幅度可以看出,  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-b}$  的性能明显优于  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-a}$ 。这主要是由于  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-b}$  具有更宽范围的光吸收和分级结构, 使  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-b}$  能产生更多的光生电子和空穴, 并能更充分地与反应物接触。与  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-b}$  相比,  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  的性能又有进一步的提升, 这从苯酚特征峰的明显下降也可看出(图 5b)。考虑到加入的样品量相同, 而  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  中的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  质量分数只有 21%, 折算后, 加入的  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  中  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的总表面积约为  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-b}$  总表面积的 60%。因此,  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  的性能提升不应归结于其  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的高比表面积。原因在于  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  更明显的分级结构促进了反应物与其表面的接触, 同时,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  与碳纸的复合后, 碳纸对电子的捕获作用促进了载流子的分离。对  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  进行了循环反应试验, 结果如图 5c 所示。可以看出,  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  经过 5 个反应循环, 性能没有明显下降, 表现出良好的稳定性。

为了验证  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  中碳纸对电子的捕获作用, 测定了  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-b}$ 、碳纸和  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  的 XPS 谱(图 6), 用以确定  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  中  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  和碳纸间电子迁移方向。图 6b 为  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-b}$  和  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  的 Bi 4f 能级谱图, 从图 6b 可以看出,  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-b}$  的 Bi 4f<sub>5/2</sub> 能级和 Bi 4f<sub>7/2</sub> 能级分别在 163.6 eV 和 158.3 eV, 而  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  的 Bi 4f<sub>5/2</sub> 能级和 Bi 4f<sub>7/2</sub> 能级均发生了 0.2 eV 的蓝移, 表明  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  中  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的电子云密度有所降低。在 O 1s 能级谱中(图 6c),  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  的 O 1s 能级也发生了 0.1 eV 的蓝移, 也显示  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  中  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的电子云密度的降低。由图 6d 可见, 碳纸的 C 1s 能级在 284.4 eV, 而  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  的 C 1s 能级红移到了 283.8 eV, 表明  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  中碳纸的电子云密度有所增加。综合分析  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  的 Bi 4f 能级、

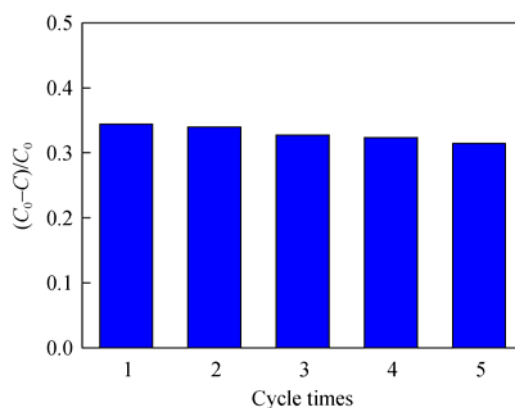
O 1s 能级和 C 1s 能级变化, 可以得出, 在  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  中  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的光生电子是由  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  向碳纸进行迁移的, 即碳纸在光催化反应中表现出了电子捕获的作用。



(a) Photocatalytic degradation of phenol over  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-a}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-b}$  and  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$



(b) Temporal UV spectra of phenol over  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$



(c) Stability test result of  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  (irradiation time of 2 h)

图 5 (a)  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-a}$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-b}$  和  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  可见光光催化降解苯酚的性能、(b)加入  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  时苯酚溶液的紫外光谱随时间的变化情况, 及(c)  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  的循环稳定性测试结果(光照时间为 2 h)

Fig. 5 (a) Photocatalytic degradation of phenol over  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-a}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-b}$  and  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$ , (b) Temporal UV spectra of phenol over  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$ , and (c) Stability test result of  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  (irradiation time of 2 h)

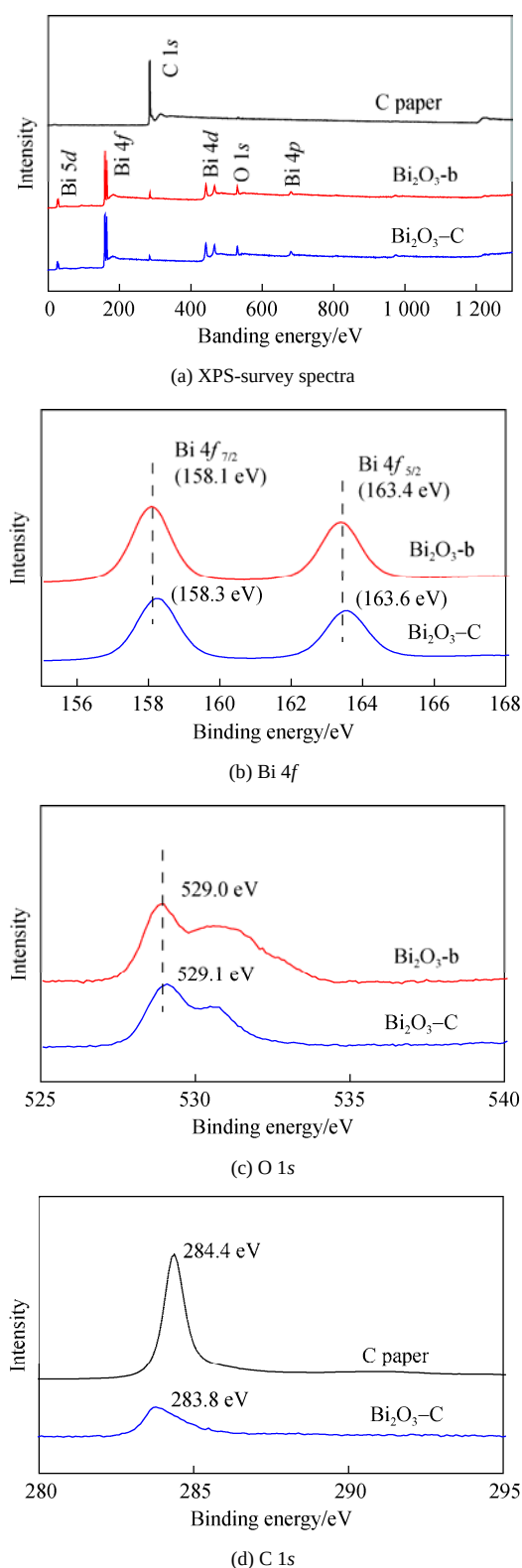


图6  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -b、碳纸和  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -C 的 XPS 全谱和 Bi 4f、O 1s、C 1s 高分辨谱

Fig. 6 XPS-survey spectra and Bi 4f, O 1s, C 1s high-resolution spectra of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -b, C paper, and  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -C

为了更好地了解  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -C 光催化性能的增强机理, 通过 EPR 试验研究了光催化反应中, 超氧自由

基( $\cdot\text{O}_2^-$ )和羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )的生成情况。图 7a 为所制备的样品在光照条件下溶液中  $\text{DMPO}\cdot\cdot\text{O}_2^-$  的 EPR 谱。从图 7a 可以看出,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -a 的  $\text{DMPO}\cdot\cdot\text{O}_2^-$  信号比较微弱, 仅能观察到一些微小的凸起, 说明  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -a 上只产生了少量的  $\cdot\text{O}_2^-$ 。与之相比,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -b 产生的  $\cdot\text{O}_2^-$  信号较为明显, 说明  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -b 上生成了较多的  $\cdot\text{O}_2^-$ 。这主要是由于  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -b 能吸收更宽范围的可见光, 产生了更多电子用于生成  $\cdot\text{O}_2^-$ 。 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -C 的  $\cdot\text{O}_2^-$  信号比  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -b 更为明显, 说明  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -C 上生成了更多的  $\cdot\text{O}_2^-$ 。由于  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -C 中  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的量和表面积均低于  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -b, 且 2 个样品中的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  均为  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , 逻辑上讲,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -C 的光生电子的量不应多于  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -b。因此,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -C 上生成更多的  $\cdot\text{O}_2^-$  的原因应是光生电子得到了更充分的利用, 即石墨碳纸起到的捕获电子的作用, 使  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  上的光生电子迁移到了碳纸上, 有效抑制了光生电子与空穴的复合, 使更多的电子能参与还原  $\text{O}_2$  的反应, 从而生成更多的  $\cdot\text{O}_2^-$ 。

图 7b 为  $\text{DMPO}\cdot\cdot\text{OH}$  的 EPR 谱。从图 7b 可以看出,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -a 的  $\text{DMPO}\cdot\cdot\text{OH}$  信号几乎没有, 而  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -b 和  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -C 的  $\text{DMPO}\cdot\cdot\text{OH}$  信号相对明显一些。这说明  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -b 和  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -C 上产生的  $\cdot\text{OH}$  比  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -a 有所增加。 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -b 和  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -C 的  $\text{DMPO}\cdot\cdot\text{OH}$  信号强度相近, 表明两者产生  $\cdot\text{OH}$  的量基本相同。由此, 初步判断  $\cdot\text{OH}$  主要是由  $\text{H}_2\text{O}$  被空穴氧化而生成。若  $\cdot\text{OH}$  主要是  $\cdot\text{O}_2^-$  反应得到, 则  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -C 上形成的  $\cdot\text{O}_2^-$  比  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -b 上的多, 应该能生成更多的  $\cdot\text{OH}$ , 这与测试结果不符。同时, 考虑到  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -C 中  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的量和总表面积均低于  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -b, 产生的空穴量更少, 应该生成更少的  $\cdot\text{OH}$ , 而实际上,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -C 上生成的  $\cdot\text{OH}$  与  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -b 上的基本相同。可见,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -C 上的空穴得到了更充分地利用。这主要是碳纸的电子捕获作用有效抑制了空穴与电子的复合, 使更多的空穴可以参与  $\cdot\text{OH}$  的生成。

基于上述分析, 提出  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -C 的工作机理: 碳纸原位沉积的具有分级结构的  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  在可见光照射下, 充分吸收光能, 产生了较多的光生电子和空穴;  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  导带上的光生电子受到石墨碳的捕获作用, 向碳纸迁移, 与  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  价带上的光生空穴分离, 并在碳纸表面与  $\text{O}_2$  反应, 生成  $\cdot\text{O}_2^-$ ; 同时,  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  价带上的空穴向表面迁移, 并迅速将扩散到表面的苯酚氧化, 在这一过程中, 由于  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  具有独特的分级结构, 反应物更容易到达表面, 因而, 能及时与空穴反应, 使光催化剂性能发挥更充分。

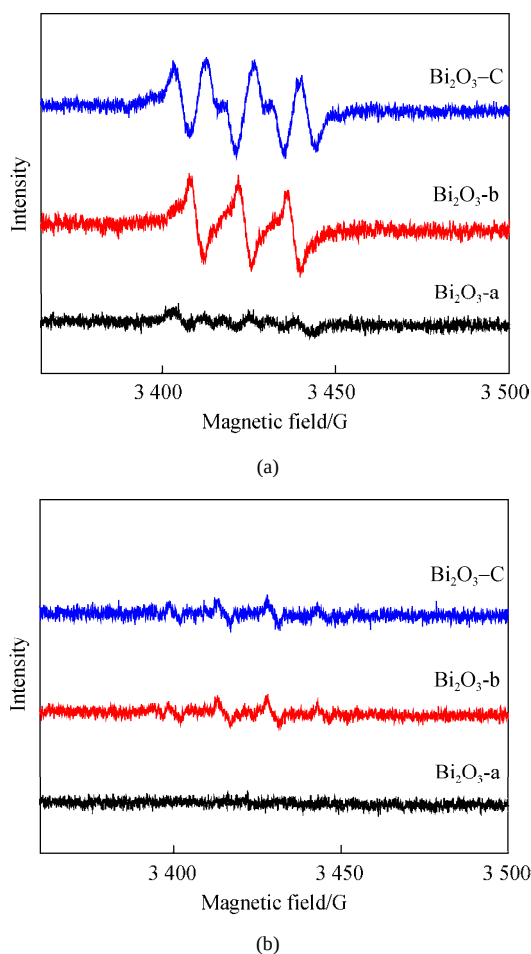


图 7 在  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-a}$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-b}$  和  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  存在下测得的(a)  $\text{DMPO}\cdots\text{O}_2^-$ 和(b)  $\text{DMPO}\cdots\text{OH}$  电子自旋共振(EPR)谱

Fig. 7 (a)  $\text{DMPO}\cdots\text{O}_2^-$  and (b)  $\text{DMPO}\cdots\text{OH}$  electron paramagnetic resonance (EPR) spectra of  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-a}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-b}$  and  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$

### 3 结论

采用柔性导电碳纸作为基底材料,通过电化学沉积和后续煅烧的方法,制备得到了具有分级结构的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ /碳纸柔性复合光催化剂。所制备的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ /碳纸复合光催化剂中,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  为  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ,并呈现类似蕨草的形貌。在光催化降解苯酚的反应中,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ /碳纸复合物表现出显著增强的光催化活性。其独特的分级结构、较高的比表面积和碳纸的电子捕获作用对其光催化性能增强起到的重要作用。其中,分级结构促进入射光散射、延长光程的作用在 DRS 谱中有所体现,碳纸对  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  上光生电子的捕获作用被 XPS、PL 和活性自由基测试等所证实。在光照射下,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ /碳纸复合物的光生电子由  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  向碳纸迁移,促进了电子和空穴的分离,增强了  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ /碳纸复合光催化剂的活性。本研究为柔性分级结构的光催化剂的设计提供了新的思路。

### 参考文献:

- [1] WANG R, SHI M, XU F, et al. Graphdiyne-modified  $\text{TiO}_2$  nanofibers with osteoinductive and enhanced photocatalytic antibacterial activities to prevent implant infection[J]. *Nat Commun*, 2020, 11(1): 4465.
- [2] WANG J, WANG S. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review[J]. *J Environ Manage*, 2016, 182: 620–640.
- [3] REDDY P A K, REDDY P V L, KWON E, et al. Recent advances in photocatalytic treatment of pollutants in aqueous media[J]. *Environ Int*, 2016, 91: 94–103.
- [4] BRILLAS E, MARTÍNEZ-HUITLE C A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review[J]. *Appl Catal B*, 2015, 166–167: 603–643.
- [5] KHIN M M, NAIR A S, BABU V J, et al. A review on nanomaterials for environmental remediation[J]. *Energ Environ Sci*, 2012, 5(8): 8075–8819.
- [6] ANTONOPOULOU M, EVGENIDOU E, LAMBROPOULOU D, et al. A review on advanced oxidation processes for the removal of taste and odor compounds from aqueous media[J]. *Water Res*, 2014, 53: 215–234.
- [7] HE R, XU D, CHENG B, et al. Review on nanoscale Bi-based photocatalysts[J]. *Nanoscale Horiz*, 2018, 3(5): 464–504.
- [8] YANG Y, TAN H, CHENG B, et al. Near-infrared-responsive photocatalysts[J]. *Small Methods*, 2021, 5(4): 2001042.
- [9] HE R, CHEN R, LUO J, et al. Fabrication of graphene quantum dots modified  $\text{BiOI/PAN}$  flexible fiber with enhanced photocatalytic activity[J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2021, 37: 2011022.
- [10] LIU X, GU S, ZHAO Y, et al.  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  and  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  photocatalysis: A brief review[J]. *J Mater Sci Technol*, 2020, 56(SI): 45–68.
- [11] KE J, LIU J, SUN H, et al. Facile assembly of  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{MoS}_2$  *n-p* heterojunction with layered *n-Bi}\_2\text{O}\_3 and *p-MoS}\_2 for enhanced photocatalytic water oxidation and pollutant degradation[J]. *Appl Catal B*, 2017, 200: 47–55.**
- [12] ZAHID A H, HAN Q. A review on the preparation, microstructure, and photocatalytic performance of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  in polymorphs[J]. *Nanoscale*, 2021, 13(42): 17687–17724.
- [13] REVERBERI A P, VARBANOV P S, VOCCIANTE M, et al. Bismuth oxide-related photocatalysts in green nanotechnology: A critical analysis[J]. *Front Chem Sci Eng*, 2018, 12(4): 878–892.
- [14] LEI B, CUI W, SHENG J, et al. Synergistic effects of crystal structure and oxygen vacancy on  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  polymorphs: Intermediates activation, photocatalytic reaction efficiency, and conversion pathway[J]. *Sci Bull*, 2020, 65(6): 467–476.
- [15] ZHANG L, ZHANG J, YU H, et al. Emerging S-scheme Photocatalyst[J]. *Adv Mater*, 2022, 34(11): 2107668.
- [16] XU F, MENG K, CHENG B, et al. Unique S-scheme heterojunctions in self-assembled  $\text{TiO}_2/\text{CsPbBr}_3$  hybrids for  $\text{CO}_2$  photoreduction[J]. *Nat Commun*, 2020, 11(1): 4613.
- [17] HE J, KUMAR A, KHAN M, et al. Critical review of photocatalytic disinfection of bacteria: From noble metals and carbon nanomaterials– $\text{TiO}_2$  composites to challenges of water characteristics and strategic solutions[J]. *Sci Total Environ*, 2021, 758: 143953.
- [18] 余家国, 许第发. 银系半导体光催化材料研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2017, 45(9): 1240–1255.

YU Jianguo, XU Difa. *J Chin Ceram Soc*, 2017, 45(9): 1240–1255.

- [19] QI K, ZADA A, YANG Y, et al. Design of 2D-2D NiO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction photocatalysts for degradation of an emerging pollutant[J]. *Res Chem Intermediat*, 2020, 46(12): 5281-5295.
- [20] CHEN X, DAI J, SHI G, et al. Visible light photocatalytic degradation of dyes by  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/graphene nanocomposites[J]. *J Alloy Compd*, 2015, 649: 872-877.
- [21] HAO Q, LIU Y, CHEN T, et al. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@Carbon Nanocomposites for Solar-Driven Photocatalytic Degradation of Chlorophenols[J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2019, 2(4): 2308-2316.
- [22] KARIM A V, SELVARAJ A. Graphene composites in photocatalytic oxidation of aqueous organic contaminants – a state of art[J]. *Process Saf Environ*, 2021, 146: 136-160.
- [23] IKRAM M, RASHID M, HAIDER A, et al. A review of photocatalytic characterization, and environmental cleaning, of metal oxide nanostructured materials[J]. *Sustain Mater Technol*, 2021, 30: e343.
- [24] 耿雅甜, 王雷磊, 王磊, 等. 漂浮型TiO<sub>2</sub>/石墨烯复合催化剂的制备及其性能[J]. *硅酸盐学报*. 2019, 47(4): 567-577.  
GENG Yatian, WANG Leilei, WANG Lei, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2019, 47(4): 567-577.
- [25] HE R, LOU Z, GUI J, et al. Room-temperature synthesis of BiOI/Graphene oxide foam composite for phenol removal under visible light[J]. *Appl Surface Sci*, 2020, 504: 144370.
- [26] ZHANG Q, XIA Y, CAO S. "Environmental phosphorylation" boosting photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction over polymeric carbon nitride grown on carbon paper at air - liquid - solid joint interfaces[J]. *Chin J Catal*, 2021, 42: 1667-1676.
- [27] PENG G, QIN J, VOLOKH M, et al. Freestanding hierarchical carbon nitride/carbon-paper electrode as a photoelectrocatalyst for water splitting and dye degradation[J]. *Acs Appl Mater Inter*, 2019, 11(32): 29139-29146.
- [28] ZHANG M, GONG Y, MA N, et al. Promoted photoelectrocatalytic degradation of BPA with peroxydisulfate on a MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> modified carbon paper cathode[J]. *Chem Eng J*, 2020, 399: 125088.
- [29] ZHANG G, CHEN D, LI N, et al. SnS<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> heterostructured nanosheet arrays grown on carbon cloth for efficient photocatalytic reduction of Cr(VI)[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2018, 514: 306-315.
- [30] DIAO W, HE J, WANG Q, et al. K, Na and Cl co-doped TiO<sub>2</sub> nanorod arrays on carbon cloth for efficient photocatalytic degradation of formaldehyde under UV/visible LED irradiation[J]. *Catal Sci Technol*, 2021, 11(1): 230-238.
- [31] SHEN R, JIANG C, XIANG Q, et al. Surface and interface engineering of hierarchical photocatalysts[J]. *Appl Surface Sci*, 2019, 471: 43-87.
- [32] SHARMA S, BASU S. Highly reusable visible light active hierarchical porous WO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> monolith in centimeter length scale for enhanced photocatalytic degradation of toxic pollutants[J]. *Sep Purif Technol*, 2020, 231: 115916.
- [33] LIANG Z, BAI X, HAO P, et al. Full solar spectrum photocatalytic oxygen evolution by carbon-coated TiO<sub>2</sub> hierarchical nanotubes[J]. *Appl Catal B: Environmental*, 2019, 243: 711-720.
- [34] 郭鹏瑶, 王敏, 胡筱敏, 等. 乙二醇四乙酸添加量对三维棒状钨酸铋形貌及光催化活性的影响[J]. *硅酸盐学报*. 2018, 46(12): 1780-1787.  
GUO Pengyao, WANG Min, HU Xiaomin, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2018, 46(12): 1780-1787
- [35] DING S, DONG T, PEPPEL T, et al. Construction of amorphous SiO<sub>2</sub> modified  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> porous hierarchical microspheres for photocatalytic antibiotics degradation[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2022, 607: 1717-1729.
- [36] WU G, ZHAO Y, ZHAO J. Facile synthesis of novel round-cake-like  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hierarchical architectures for extended visible-light photocatalytic performance[J]. *Mater Res Bull*, 2022, 146: 111594.
- [37] YI R, WANG R, DUAN J, et al. Rational design of hierarchically porous NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructure: Anchored on 3D nitrogen doped carbonized melamine foam for flexible asymmetric supercapacitor[J]. *Electrochim Acta*, 2020, 338: 135845.
- [38] REDDY I N, REDDY C V, SREEDHAR A, et al. Systematic studies of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hierarchical nanostructural and plasmonic effect on photoelectrochemical activity under visible light irradiation[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(14): 16784-16791.
- [39] SUDRAJAT H, SUJARIDWORAKUN P. Low-temperature synthesis of  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hierarchical nanostructures composed of ultrathin nanosheets for efficient photocatalysis[J]. *Mater Design*, 2017, 130: 501-511.
- [40] RONGAN H, HAIJUAN L, HUIMIN L, et al. S-scheme photocatalyst Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanofiber with improved photocatalytic performance[J]. *J Mater Sci Technol*, 2020, 52: 145-151.
- [41] HE R, OU S, LIU Y, et al. *In situ* fabrication of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> S-scheme photocatalyst with improved photocatalytic activity[J]. *Chin J Catal*, 2022, 43: 370-378.
- [42] JIANG H, LI P, LIU G, et al. Synthesis and photocatalytic properties of metastable  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stabilized by surface-coordination effects[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 5119-5125.
- [43] KANAGARAJ T, MURPHIN KUMAR P S, THOMAS R, et al. Novel pure  $\alpha$ -,  $\beta$ -, and mixed-phase  $\alpha/\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photocatalysts for enhanced organic dye degradation under both visible light and solar irradiation[J]. *Environ Res*, 2022, 205: 112439.