

利安隆是一家全球领先的生物化学平台型公司，公司秉承以创新驱动发展的经营理念，通过全球化布局实现生产与运营的高效协同，聚焦化学和生物领域前瞻、高效、成熟的新技术，为客户提供高品质的产品和服务，做细分行业的领导者。

为实现百年利安隆品牌的愿景，公司规划布局了第一生命曲线——高分子材料抗老化业务、第二生命曲线——润滑油添加剂业务、第三生命曲线——生命科学业务，基于三条业务曲线扎实的基本盘，公司持续扩展新业务的管理能力、实体经济运营能力和全球营销能力，我们又拓展布局了新兴业务——聚酰亚胺 (PI) 等新材料领域，持续推动公司高质量发展。

利安隆坚持以“客户至上、奋斗为本，创新驱动、追求卓越，简单高效、开放包容”的核心价值观，践行“用化学和生物创造多彩生活”的企业使命，力争成为客户信赖、员工自豪、社会尊重、可持续发展的世界一流企业。



天津汉沽基地 TIANJIN HANGU



宁夏中卫基地 NINGXIA ZHONGWEI



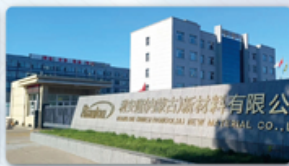
浙江常山基地 ZHEJIANG CHANGSHAN



河北衡水基地 HEBEI HENGSHUI



广东珠海基地 GUANGDONG ZHUHAI



内蒙古赤峰基地 NEIMENGGU CHIFENG



辽宁锦州基地 LIAONING JINZHOU

全球认证



美国

FDA



欧盟

10/2011/EU



日本

JCI



全线产品

REACH



全球客户

通过近三十年的积累和发展，公司客户遍及全球，几乎涵盖所有高分子材料及各个应用领域全球著名的高分子材料公司。



36/50

全球化工50强



30/57

TFS 57家



09/10

全球涂料10强

天津利安隆新材料股份有限公司

地址:天津华苑产业区开华道20号智慧山西塔20层 邮编:300384

电话:022-83718769

邮箱:market@rianlon.com

公司网址:www.rianlon.com



Bi 基光催化剂用于 CO₂ 还原的研究进展

李蓉蓉, 黄文斌, 贾亦静, 刘昊然, 魏 强, 周亚松*

[中国石油大学(北京) 化学工程与环境学院, 北京 102249]

摘要: 光催化 CO₂ 还原是缓解能源危机、减少 CO₂ 排放的理想低碳绿色技术, 该技术的核心是高活性光催化剂的开发。近年来, Bi 基光催化剂因其带隙窄、光激发效率高等优点而受到国内外学者的广泛关注。该文综述了 Bi 基光催化剂用于 CO₂ 还原的研究进展。简单介绍了光催化剂催化 CO₂ 还原的基本原理、用于 CO₂ 还原的 Bi 基光催化剂的种类。着重总结了 Bi 基光催化剂的改性方法, 包括形貌调控、掺杂、引入缺陷、负载助催化剂、晶面调控和构建异质结。对不同改性方法对光催化 CO₂ 还原性能进行了深入分析, 阐明了光催化机理, 并展望了 Bi 基光催化剂的应用前景。

关键词: Bi 基催化剂; 光催化; 表面改性; CO₂ 还原; 制备

中图分类号: X701; O643.36; O644.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 08-1638-15

Research progress of Bi-based photocatalysts for CO₂ reduction

LI Rongrong, HUANG Wenbin, JIA Yijing, LIU Haoran,
WEI Qiang, ZHOU Yasong*

(College of Chemical Engineering and Environment, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China)

Abstract: Photocatalytic CO₂ reduction is an ideal low-carbon green technology for alleviation in energy crises and reduction in CO₂ emissions, of which the core is the development of highly active photocatalysts. In recent years, Bi-based photocatalysts have attracted widespread attention from researchers both domestically and internationally due to their narrow bandgap and high photoexcitation efficiency. In this paper, the research progress on Bi-based photocatalysts for CO₂ reduction was reviewed, with the basic principles of Bi-based photocatalysts for CO₂ reduction and the preparation process of Bi-based photocatalysts simply introduced, while the modification methods of Bi-based photocatalysts, including morphology control, doping, introduction of defects, supported cocatalysts, crystal surface control and heterojunction construction, thoroughly summarized. The performance of photocatalytic CO₂ reduction by different modification methods was then analyzed in depth, and the mechanism of photocatalysis was further clarified. Finally, the application prospects of Bi-based photocatalysts were discussed.

Key words: Bi-based catalysts; photocatalysis; surface modification; CO₂ reduction; preparation

截至 2022 年, 全球范围内化石燃料的使用导致大气中 CO₂ 的摩尔分数从工业化前的 0.0277% 上升到 0.4172%, 比工业化前高出 50% 以上, 与此同时, 能源需求仍不断增加^[1]。CO₂ 资源化利用是实现“碳中和”的有效途径, 即将 CO₂ 转化为高附加值的化合物, 实现碳资源的有效利用。其中, 光催化 CO₂ 转化是最为绿色的新兴技术, 已成为近年来的研究热点。

目前, 研究较多的光催化剂为金属氧化物^[2]、金属硫化物^[3]和金属有机框架(MOF)^[4]等。TiO₂ 及其复合氧化物原料易得、制备简单, 但仅对紫外光响应, 纳米材料易团聚、晶型稳定性差^[5]; 金属硫化物虽然光利用率较高, 但存在的光腐蚀问题制约了其实际应用^[6]; MOF 化学稳定性差、金属团簇和有机配体之间的化学键合能力差, 决定了 MOF 需使用有机溶剂而不是廉价的水作为牺牲剂。Bi 基

光催化剂的带隙(E_g)一般 <3.0 eV, 可利用 400~700 nm 的可见光; TiO₂ 的价带 (VB) 仅由 O 2p 构成, 而氧化铋及其复合物的 VB 由 Bi 6s 和 O 2p 杂化构成, 可以有效降低光生载流子的质量, 并提高 Bi 基光催化剂中电子光激发的电荷分离和传输效率, Bi 基光催化剂被认为是能利用可见光的高效催化剂^[7-8]。

近年来, 国内外学者对 Bi 基光催化剂用于 CO₂ 还原的研究开展了大量工作。本文将介绍光催化 CO₂ 还原的基本原理、Bi 基光催化剂的主要制备方法, 针对 Bi 基光催化剂表面活性位点少、光生载流子复合率高等缺点, 总结引入缺陷、掺杂、形貌调控、负载助催化剂、晶面调控和构建异质结等提升催化剂性能的调控方法 (如图 1 所示), 并提出该研究领域面临的挑战及对策。

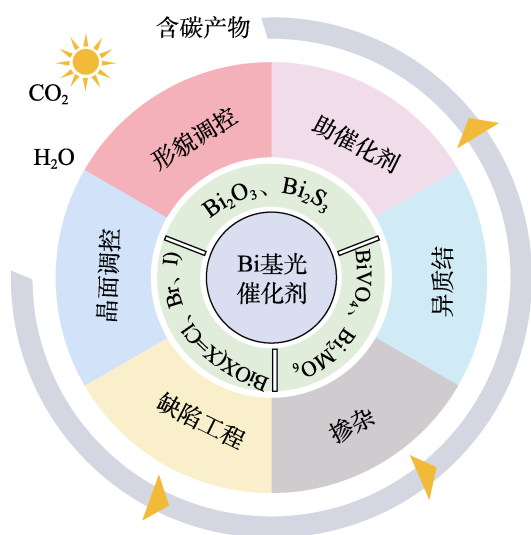


图 1 Bi 基光催化剂催化 CO₂ 还原的策略

Fig. 1 Strategies for CO₂ reduction with Bi-based photocatalysts

1 光催化 CO₂ 还原的基本原理

光催化 CO₂ 反应的本质是氧化还原过程, 其反应过程如图 2 所示。首先是光吸收: 在光子能量等于或大于半导体催化剂禁带宽度 ($h\nu$) 的光照射下, 位于半导体 VB 上的电子跃迁至导带 (CB); 其次是光生载流子的迁移与分离: 光生电子、空穴分别由路径①、②由体相迁移至催化剂表面, 而路径③、④则为表面及体相的光生电子与空穴的复合, 时间约为 1×10^{-9} s, 抑制路径③、④是提升催化剂性能的关键; 最后是表面光生电子、空穴的反应: 发生氧化还原半反应, 时间约为 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-1}$ s, 远慢于光生载流子的复合速率^[9]。目前, 光催化 CO₂ 还原主要产物与反应评价体系相关, 在气-固反应体系下, CO 与 CH₄ 为主要产物, 而在气-液-固反应体系中,

除上述产物外, 还有 CH₃OH 和 C₂H₅OH 等液相产物, 且受限於光催化剂反应动力学缓慢及产物选择性问题, 高附加值的 C₂₊ 物质的生成仍面临极大的挑战。因而, 高活性 Bi 基光催化剂需具备 CO₂ 吸附能力强、合适的能带结构、光生载流子传输与分离能力强、以及快速表面反应等性能。

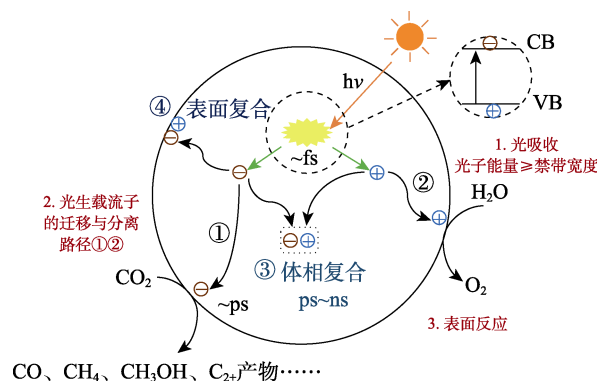


图 2 光催化 CO₂ 基本机理示意图^[9]

Fig. 2 Schematic diagram of basic mechanism of photocatalytic CO₂

2 用于 CO₂ 还原的 Bi 基光催化剂的种类

近年来, 多种 Bi 基光催化剂因其可见光响应能力、有利于构建内建电场的层状结构而被广泛应用于光催化 CO₂ 还原。研究较多的 Bi 基光催化剂主要为 Bi₂O₃、Bi₂S₃、Bi₂MO₆ (M=W, Mo)、BiVO₄ 和 BiOX (X=F, Cl, Br, I)。

2.1 Bi₂O₃ 与 Bi₂S₃

Bi₂O₃ 具有多种晶型, 分别为 α (单斜晶)、 β (四方晶) 和 γ (体心立方晶)、 δ (面心立方晶)、 ϵ (正交晶型)、 ω (三斜晶型) 和六方相^[10]。不同晶相带隙宽度不同, 其范围大致在 2.10~3.66 eV^[11]。图 3 为 Bi₂O₃ 晶型结构变化示意图^[12]。

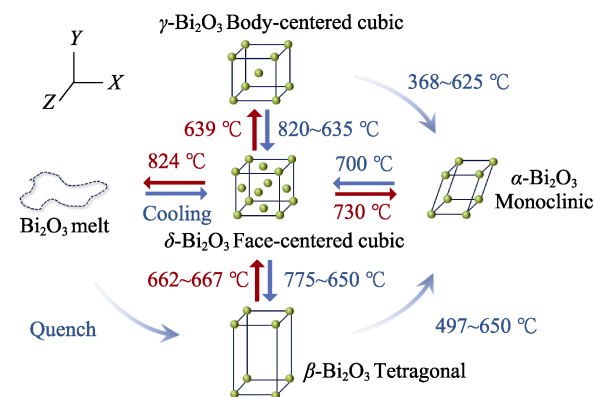


图 3 Bi₂O₃ 多种晶体形态性质变化示意图^[12]

Fig. 3 Schematic diagram of morphology and properties of Bi₂O₃ crystals^[12]

其中, α 和 γ 相是半导体, 而 β 和 δ 相是氧化物离子导体态, 从稳定性角度而言, α 和 δ 相是稳定相, 而 β 、 γ 和 ω 相是亚稳相^[13]。WEI 等^[14]考察了 α 、 β 和 γ 相结构对光催化 CO_2 还原性能的影响, 结果表明, $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 表面具有强碱性活性位点, 对 CO_2 的吸附能力比 α 相和 β 相强; 此外, 其在 450~750 nm 具有较强的吸收, 从而具有更好的光催化 CO_2 还原能力。但 Bi_2O_3 电荷迁移率差, 电荷复合率高^[15]。

Bi_2S_3 是一种具有层状结构的直接带隙 n 型半导体^[16], 带隙窄 ($E_g \approx 1.3 \text{ eV}$), 能强烈吸收可见光甚至是近红外光^[17]。 Bi_2S_3 易被光腐蚀, 因而很少单独应用于光催化, 一般用作其他半导体材料的敏化剂, 以拓宽光吸收范围^[18]。

2.2 Bi_2MO_6 (M=W、Mo)

Bi_2MO_6 是一种典型的 Aurivillius 结构, 有利于形成内建电场 (IEF)^[19]。 $\text{Bi } 6s$ 与 $\text{O } 2p$ 轨道杂化, 使 Bi_2MO_6 具有合适的 VB, VB 的高度分散将光吸收范围扩展到可见光区, 带隙减小; 此外, $\text{Bi } 6s$ 与 $\text{O } 2p$ 轨道的强相互作用降低了轨道的对称性, 导致相应的偶极子、铁电、压电和非线性光学性质^[20]。 Bi_2MO_6 具有廉价、化学性质稳定等优点, 其带隙约为 2.75 eV, 密度泛函理论 (DFT) 计算表明, CB 是由 $\text{W } 5d$ 构成, VB 是由 $\text{O } 2p$ 和 $\text{Bi } 6s$ 轨道杂化构成, 其带隙宽度为 2.6~2.9 eV, 具有可见光响应能力^[21-22]。

钼酸铋通用化学式为 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot n\text{MoO}_3$, 可分为 $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 、 $\beta\text{-Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 、 $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ (图 4), n 分别为 3、2 和 1, 但 α -相和 β -相在结构上与 γ 相有很大不同, α 相是有缺陷的白钨矿结构, 每 3 个 Bi 原子中有 1 个是空的, β 相是由不充分的萤石相和金属空位组成, Mo 均以 MoO_4 四面体形式存在^[23-26]。 γ 相为 Aurivillius 型萤石结构^[24]。

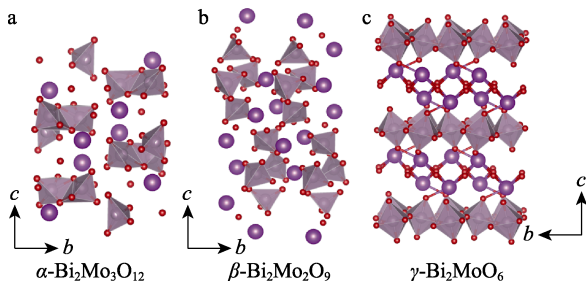


图 4 不同晶型钼酸铋结构示意图^[26]

Fig. 4 Structure diagram of different crystalline bismuth molybdate^[26]

PENG 等^[25]指出, 含有 MoO_6 八面体的材料具有光催化活性, 而含有 MoO_4 四面体的材料的光催化活性很低。 $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ 具有多态性, 即 $\gamma(L)$ (低温相)、 $\gamma(H)$ (高温相) 和 $\gamma(I)$ (中温相), 其中,

$\gamma(H)$ 也具有基于 MoO_4 四面体的萤石样结构, $\gamma(L)$ 和 $\gamma(H)$ 是稳定的, 而 $\gamma(I)$ 呈亚稳态^[27-28]。因此, 考虑到光催化活性和稳定性需求, 需制备 $\gamma(L)\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ 。

2.3 BiVO_4

BiVO_4 应用于光催化 CO_2 还原, 具有化学稳定性好、无毒、成本低等优点^[29], 是一种 n 型半导体, VB 是由 $\text{O } 2p$ 轨道和 $\text{V } 4p$ 轨道构成, 具有可见光响应能力, 主要晶型有单斜白钨矿型 ($s\text{-}m\text{-BiVO}_4$, $E_g=2.40 \text{ eV}$)、四方白钨矿型 ($s\text{-}t\text{-BiVO}_4$, $E_g=2.34 \text{ eV}$) 和四方萤石型 ($z\text{-}t\text{-BiVO}_4$, $E_g=2.90 \text{ eV}$), 结构如图 5 所示。室温时, $t\text{-BiVO}_4$ 可以转化为 $s\text{-}m\text{-BiVO}_4$; 255 °C 时, $s\text{-}m\text{-BiVO}_4$ 可以转化为 $s\text{-}t\text{-BiVO}_4$; 400~500 °C 时, $z\text{-}t\text{-BiVO}_4$ 可以转化为 $s\text{-}m\text{-BiVO}_4$ 且不可逆^[30-31]。 $s\text{-}m\text{-BiVO}_4$ 中 $\text{Bi } 6s$ 轨道的孤对畸变使其在可见光下具有较好的光催化性能^[32]。但其较窄的带隙导致光生载流子复合率高, 且 CB 位置较低, 需改性后才能提高其在光催化 CO_2 还原中的催化活性^[33]。

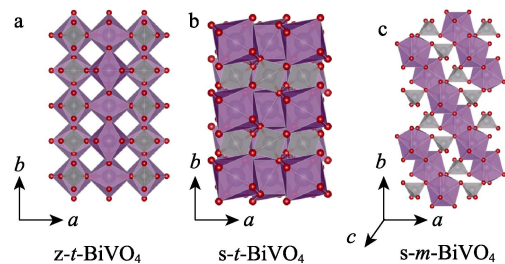


图 5 BiVO_4 结构示意图^[29]

Fig. 5 Schematic diagram of BiVO_4 structure^[29]

2.4 BiOX (X=F、Cl、Br、I)

BiOX 在光催化降解、固氮和 CO_2 还原等领域均有应用^[34], 是由 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 层和双 X 原子层沿 c 轴方向交错排列而成的层状结构材料 (图 6), 层与层在弱范德华力的作用下堆积, 容易剥离成纳米片结构, 与 BiMO_6 相似, $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 层与 X 原子层之间产生内部电场^[35]。

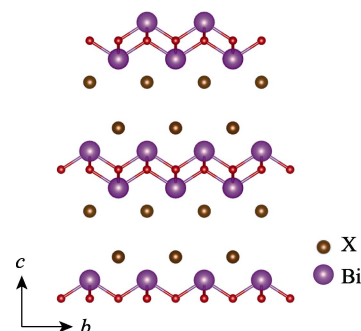


图 6 BiOX 的结构示意图^[36]

Fig. 6 Schematic diagram of BiOX structure^[36]

BiOX 的 VB 是由 $\text{O } 2p$ 和 $\text{X } np$ 轨道构成, CB 是由 $\text{Bi } 6p$ 构成, 且随着卤素原子序数的增加, 禁

带宽度逐渐变窄^[37]。REN 等^[36]探讨了不同卤原子对光催化 CO₂ 还原效率的影响, 结果表明, CO₂ 还原效率随着卤素原子序数的增加先增加后减小, 其中 BiOBr 能带结构较合适、阻抗小, 具有强光热效应, 光生载流子分离能力较高, 因而 CO₂ 还原性能最好。

3 Bi 基光催化剂的制备方法

常用的 Bi 基光催化剂为 Bi³⁺ 化合物, 如 Bi₂O₃、Bi₂S₃、Bi₂Mo₆ (M=W、Mo)、BiOX (X=F、Cl、Br、I) 和 BiVO₄, 多为 [Bi₂O₂]²⁺ 层和含有其他元素的负电荷层交替堆积形成的层状结构, 且具有可见光响应能力^[38-39]。Bi 基光催化剂的制备方法对 Bi 物种的分散和结构具有显著影响, 是决定其光催化活性的重要因素。目前, Bi 基光催化剂的制备方法主要包括固相反应法 (SSR)、水热/溶剂热法、模板法及其他方法。

SSR 是将前驱体材料混合后放入氧化铝坩埚中, 在高温下煅烧一段时间, 制备出高结晶度、多相催化剂, 常用于制备 Bi 基三元氧化物^[40]。一般情况下, 通过 SSR 制备的催化剂晶粒尺寸较大、比表面积较小、表面电阻较大且难以控制形貌^[25,41]。

溶剂/水热法是合成 Bi 基光催化剂最常用的方法, 具有操作简单、尺寸可控等优点, 但催化剂具有批次特性且产率低^[31]。前驱体、溶剂类型、pH、水热反应温度和时间、煅烧温度和时间等制备条件会影响晶体生长, 使 Bi 基光催化剂的结构发生显著变化, 进而显著影响催化性能。为进一步提高 Bi 基光催化剂的活性, 可将表面活性剂引入到溶剂/水热法中, 例如: 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 吸附在前驱体上, 改变晶面的化学势, 诱导纳米片组装形成花状结构^[42]; 油酸钠与 Bi 源构成 Bi-油酸盐络合物, 限制 Bi³⁺ 和 MoO₄²⁻ 络合速率, 形成零维 (0D) 结构的光催化剂^[43]; 溴化十六烷基三甲基铵 (CATB) 中的阳离子 CTA⁺ 阻碍了 Bi 基光催化剂正负离子层的连续堆叠, 有利于形成超薄结构^[44]。此外, 溶剂/水热法需要水热釜在高温高压下长时间反应, 而微波加热具有简单、快速、均匀、高效、经济和环境友好等特点^[45]。NÚÑEZ 等^[46]采用微波辅助法合成了界面紧密接触的 Bi₂MoO₆/BiOI 光催化剂, 极大地缩短了水热反应时间, 且 BiOI 和 Bi₂MoO₆ 之间形成了 *n-p* 异质结, 不仅扩大了光吸收范围, 还改善了光生电荷的分离。利用不同溶剂/水热法制备的 Bi 基光催化剂具有不同形貌 (图 7), 水热法制备的 Bi 基光催化剂分别为的纳米棒、纳米片和交叉纳米带结构, 分别具有一维、二维和三维材料的优点。

模板法是制备特殊形貌 Bi 基光催化剂的重要方法之一。

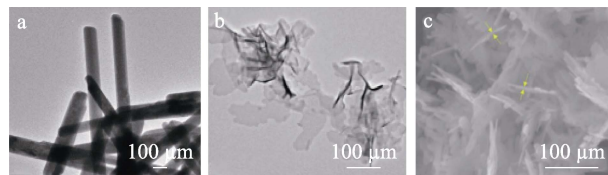


图 7 水热法制备的 Bi₁₉Br₃S₂₇ 纳米棒的 TEM 图 (a)^[47]; Bi₁₂O₁₇Cl₂ 超薄纳米片的 TEM 图 (b)^[48]; Bi₂MoO₆ 交叉纳米带结构的 SEM 图 (c)^[49]

Fig. 7 TEM image of Bi₁₉Br₃S₂₇ nanorods prepared by hydrothermal method (a)^[47]; TEM image of Bi₁₂O₁₇Cl₂ ultrathin nanosheets (b)^[48]; SEM image of Bi₂MoO₆ cross nanoribbon structure (c)^[49]

催化剂的形貌极大地依赖于模板, 因而模板的选择至关重要。硬模板法需要将模板进行蚀刻, 自模板法不需要额外的模板, 从而降低了生产成本并提高了效率^[50]。由于 Bi₂MoO₆ 并非范德华层状材料, 因而难以直接制备超薄材料。DI 等^[51]以 BiOBr 为模板, 采用离子交换工艺合成了 1~2 nm 的超薄 Bi₂MoO₆ 纳米片, 其 CO 产率是常规 Bi₂MoO₆ 的 255%。不同于合成粉末催化剂, ZHAO 等^[52]以自牺牲 BiOBr 为模板, 在柠檬酸 (CA) 的辅助下, 通过室温电化学和离子交换的方法, 在 Bi 板上原位合成了一种具有三维花状纳米球形结构的 Bi₂MoO₆, 其纳米膜的 CO 产率比无 CA 辅助法制备的样品提高了 3.6 倍。

此外, 熔盐法、电化学法等被应用于 Bi 基光催化剂合成。LI 等^[53]采用熔盐法合成了 Bi₆Mo₂O₁₅ 亚微丝, 研究表明, 在高温环境下生成氧空位, 且 800 °C 的样品具有较强的光催化活性, 但该法能耗较高、反应条件苛刻。为避免粉末催化剂回收困难, 可将催化剂固定化, 如在 Bi 板上采用电化学法生长 Bi 基光催化剂薄膜。

4 Bi 基光催化剂的改性方法

尽管大多数 Bi 基光催化剂具有可见光响应能力, 但仍存在比表面积小、光生载流子复合率高、部分常用的 Bi 基光催化剂, 如 BiVO₄、Bi₂MoO₆ 还原能力弱的问题。为提高 Bi 基光催化剂比表面积、CO₂ 活化及光生载流子的迁移与分离能力, 掺杂、形貌调控、负载助催化剂、晶面调控、引入缺陷和构建异质结等方法被应用于 Bi 基光催化剂改性。

4.1 形貌调控

光生载流子迁移速率强烈依赖于催化剂的粒径^[54]。目前, 零维至三维 (0D~3D) 多种形貌的 Bi 基光催化剂被应用于 CO₂ 还原。量子点 (QD) 尺寸大多在

0~10 nm, 因而具有极短的电荷迁移长度、最大的表面暴露原子^[55-56]。但量子尺寸效应使带隙宽度增加, 可见光利用效率降低, 且表面原子不饱和键增多, 易与其他原子反应^[55]。低维 (1D 和 2D) 结构相较于块状材料具有更大的比表面积及更快的光生载流子迁移速率。其中, 超薄 2D 结构可以极大地缩短电荷扩散距离, 电荷到达表面活性位的电阻大大降低, 有利于光生载流子快速迁移至表面^[57]; 表面较低的原子逃逸能够使表面原子配位不饱和, 暴露出大量的活性位点, 因而已广泛应用在 Bi 基光催化剂的制备中^[58], 但低维材料容易团聚。3D 分级纳米结构不仅能够整合低维材料的优点, 还具有独特的性能, 从而缩短光生载流子的扩散路径、提高光吸收能力及丰富催化剂表面活性位点^[59]。中空结构通过多次反射能够提高光吸收能力, 如 JIANG 等^[60]制备了由 Bi₂WO₆ QD 构成的 3D 中空结构, QD 和中空结构使该催化剂具有更长的光生载流子寿命和更强的氧化还原能力。

不同 Bi 基光催化剂需根据其自身特性选择不同形貌。QD 具有量子尺寸效应, 带隙宽度增加, 适合 Bi₂S₃ 等窄带隙 Bi 基光催化剂; 在低维结构中, Bi 基光催化剂多为层状结构, 随着催化剂厚度的减小, 表面原子容易逸出, 形成表面缺陷, 从而提高了 CO₂ 的吸附能力, 并有利于光生载流子迁移。通常, 超薄 2D 结构研究较多, 且经常在此基础上引入缺陷来提高催化剂的活性; 研发出 3D 结构的中空、微球、花状等 Bi 基光催化剂, 且可以选用 0D、1D 和 2D 不同结构作为次级结构, 综合利用多种形貌的优点。

4.2 掺杂

掺杂是 Bi 基光催化剂改性的常用策略, 掺杂可引入中间能带结构 (图 8), 改善光吸收、电荷迁移率及电荷分离等性质; 此外, 表面结构和缺陷密度等光催化剂性质都可通过元素掺杂进行修饰^[61]。掺杂一般分为金属掺杂和非金属掺杂, 不同元素掺杂的 Bi 基光催化剂活性见表 1。

表 1 不同元素掺杂的 Bi 基光催化剂的活性
Table 1 Activity of Bi-based photocatalysts doped with different elements

催化剂	光源	反应条件	产物产率/[$\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$]	参考文献
Ni-Bi ₄ O ₅ I ₂	300 W Xe 灯 ($\lambda > 400 \text{ nm}$)	气固	CO: 6.2、CH ₄ : 1.9	[62]
Ni-Bi ₂ O ₂ S	300 W Xe 弧灯 (全光谱)	气固 ^①	CH ₄ : 75.42 (1.5 h)	[63]
Fe _x Bi _{2-x} O ₃	300 W Xe 灯	气固	CO: 30.06	[64]
Sn-BiOBr	300 W Xe 灯	气固	CO: 165.6、CH ₄ : 4.7	[65]
Ce-BiOBr	300 W Xe 灯	气固	CO: 50.9 ($\mu\text{L}/\text{h}$)	[66]
Co-BiOBr-0.5	300 W Xe 灯 ($\lambda \geq 420 \text{ nm}$)	气液固 (水)	CO: 11.71	[67]
Sm ³⁺ /Tm ³⁺ -BiVO ₄	300 W Xe 灯	气液固 ^②	CO: 5.082、CH ₄ : 1.257	[68]
S-Bi ₂ WO ₆	500 W Xe 弧光灯 1.5 AM	气固	CH ₄ : 1.22	[69]
I-Bi ₂ O ₂ S	300 W Xe 灯	气固 ^①	CO: 2.60、CH ₄ : 53.35	[70]
F-Bi ₂ MoO ₆	300 W Xe 灯	气固	CO: 5.6	[71]
Bi ₄ O ₅ BrI	300 W Xe 灯 ($\lambda > 400 \text{ nm}$)	气固	CO: 22.85、CH ₄ : 2.13	[72]
w(SiW ₁₂)8%-Bi ₂ WO ₆	300 W Xe 灯	气固	CO: 16.2	[73]
w(SiW ₁₂)8%-BiOBr	300 W Xe 灯	气固	CO: 21	

①CO₂ 通过 Na₂CO₃ 和 H₂SO₄ 反应得到; ②混合溶剂 [V(乙腈): V(水): V(三乙醇胺)]=3:2:1, 除催化剂外, 还加入三(2,2'-联吡啶)六水氯化钇 (光敏剂)。

金属掺杂主要有过渡金属离子掺杂、稀土金属离子掺杂及无机官能团离子掺杂。其中, 过渡金属离子具有不饱和的 d 轨道, 可降低电子跃迁所需的能量^[74]; 稀土金属具有丰富的能级和特殊的 4f 电子跃迁特性, 拓宽了光学吸收范围, 增强了光生载流子在表面的捕获, 有效地降低了电子-空穴复合的概率^[75]。ZHAO 等^[68]研究发现, 将 Sm³⁺/Tm³⁺共掺杂在 BiVO₄ 中, Tm³⁺吸收光从基态跃迁到激发态, Sm³⁺通过能量转移过程被诱导到更高的能级, Sm³⁺在较高能级上不稳定, 立即跃迁到基态, 并伴随着不同波长的光反射而产生额外的光吸收; 此外, 掺杂产生的晶格畸变产生氧空位, 增加了表面活性位点, 提高了 CO₂ 的吸附能力; 形成表面受阻路易斯酸碱

对 (SFLPs), 提高了 CO₂ 的活化能力^[65]。研究者们制备了 Sn^[65]和 Ce^[66]掺杂的 BiOBr (Sn-BOB 和 Ce-BOB), 掺杂产生的阴离子空位中的氧空位 (OV) 可破坏金属氧化物严密的晶体结构, 从而产生出 SFLPs, 提高 CO₂ 的吸附能力, 在 Sn-BOB 中, Bi³⁺-O²⁻和 Ce⁴⁺-O²⁻均为 SFLPs。LAN 等^[73]将多金属氧酸盐 (POMs) SiW_x 掺杂在 Bi₂WO₆ (BWO) 中, SiW_x 减少了 BiOBr 和 BWO 纳米片的堆积, 暴露出更多的活性位点; 还改变 Bi 基材料的疏水性, 提供更多质子; SiW_x 中光生电子的转移发生在未占据的 W 5d 轨道和 W=O、W-O-W 键的 O 2p 轨道之间, 因此在 WO₆ 八面体含量较多的 SiW_x 中, 光生电子转移得更快、更有利于光生载流子的分离。非金属元

素的 *p* 轨道与 O 的 *2p* 轨道发生杂化, 缩短了带隙宽度, 提高了可见光的利用率^[76]。相较于金属掺杂, 非金属掺杂还避免了因金属离子改性而可能引起的 Bi 基材料化学状态的变化, 且不易形成复合中心^[77]。掺杂前后 Bi 基光催化剂的能带结构示意图见图 8^[78]。

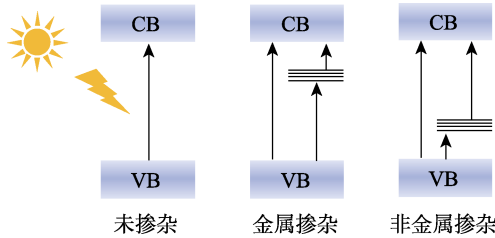


图 8 掺杂前后 Bi 基光催化剂的能带结构示意图^[78]
Fig. 8 Schematic diagram of band structure of Bi-based photocatalyst before and after doping^[78]

TEH 等^[69]采用自下向上的方法设计了原子级薄的硫掺杂 Bi₂WO₆ 钙钛矿纳米片 (S-BWO), 在图 9a 中, 纯 Bi₂WO₆ (P-BWO) 在 530.33 和 531.40 eV 处的结合能分别归属于晶格氧和表面化学吸附氧, 而 S-BWO 的 2 处结合能降低了约 0.23 eV; 此外, P-BWO 的晶格氧铋物质的量的比值 (0.168) 高于 S-BWO (0.154), 表明 S-BWO 具有更大的氧空位, S 取代了 O。与 P-BWO 相比, S-BWO 的吸收边缘出现了明显的红移 (图 9b), 且 CB 底部是由 W 5*d*、O 2*p*、Bi 6*p* 和 S 3*p* 轨道杂化形成的, 导致 VB 的能级上升, 带隙缩小 (图 9c、d)。

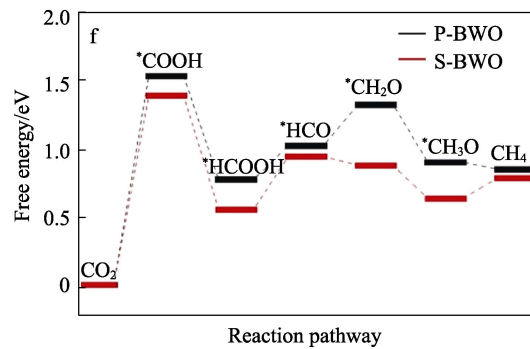
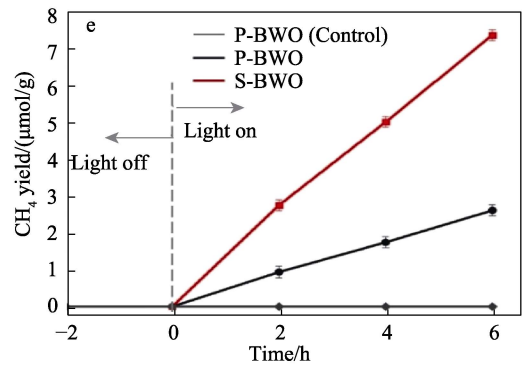
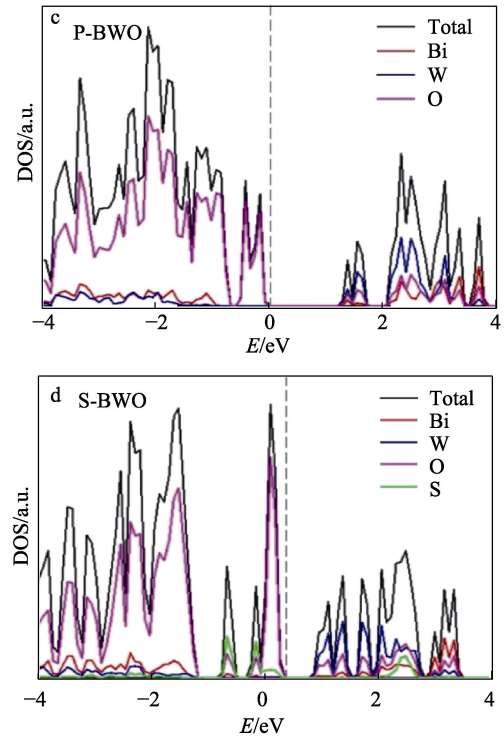
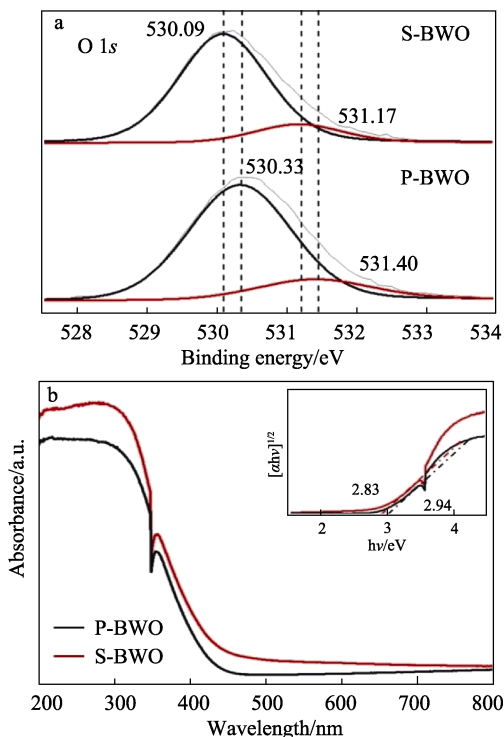


图 9 P-BWO 与 S-BWO 的 O 1*s* XPS 谱图 (a) 和 UV-Vis 吸收光谱和 Tauc 图 (插图) (b)、态密度 (DOS) 图 (c、d)、甲烷产率 (e) 及自由能谱图 (f)^[69]
Fig. 9 O 1*s* XPS spectrum (a), UV-Vis adsorption spectra and Tauc plots (inset) (b), density of states (DOS) spectra (c, d), methane yield (e) and free energy spectra (f) of P-BWO and S-BWO^[69]

S 原子周围为电荷积累区, 与 CO₂ 相互作用后成为电荷耗尽区, 表明 S 原子与 CO₂ 之间的电荷转移量更大, 更有利于 CO₂ 活化, 甲烷产率为 P-BWO 的 3 倍 (图 9e)。此外, 如图 9f 所示, 各中间步骤的

自由能差更小,说明 S-BWO 更有利于 CO₂ 还原为 CH₄。

杂原子掺杂的位置、浓度对 Bi 基光催化剂的活性具有显著的影响。ZHANG 等^[64]研究发现,掺杂发生在体相时,Fe—O 和 Bi—O 键长明显变长,并伴有畸变,降低了表面电子密度,从而减弱了光催化活性。为保持掺杂发生在催化剂表面,XIE 等^[67]采用阳离子交换法将 Co 掺杂在 BiOBr 表面,表面晶格发生畸变,在表面引入氧空位,表面电子密度增加,提高了 CO₂ 的吸附能力。

除杂原子掺杂外,自掺杂也可改变 Bi 基光催化剂的能带结构,避免杂原子掺杂的热不稳定性等不利影响^[79]。BiOCl 只能在紫外光下激发,较低的 Cl/O 原子比可以构建较低的 VB 位置,使 Bi_xO_yCl_z 基半导体激发可见光,因此,非化学计量比(1:1:1)的 Bi_xO_yX_z 在可见光催化领域得到了广泛的研究^[80]。

掺杂可在一定程度上提高 Bi 基光催化剂的活性,对杂原子掺杂而言,金属掺杂研究较多,但研究多集中在提高光催化活性上,有关选择性的研究较少,BiOX 中 Bi、O 与 X 的化学计量比的变化引起能带结构改变,因而有多种 Bi_xO_yX_z 被应用于光催化 CO₂ 还原。

4.3 晶面调控

Bi 基光催化剂晶面的边缘、台阶和扭结位点可作为高催化活性位点,有利于提升光催化性能^[81]。不同晶面上原子排列位置不同,因而催化活性不同。Bi₂MoO₆ 的 {100} 晶面比 {010} 晶面拥有更高的载流子密度、更长的光生载流子寿命、更窄的带隙及更高的氧空位密度^[82]。光生电子和空穴在同一催化剂的不同晶面的移动方向不一致。YE 等^[83]研究发现,BiOI 的 {001} 晶面自感内电场垂直于纳米片,有利于光生载流子迁移至纳米片表面进行反应,{100} 晶面则自感内电场平行于纳米片。不同 Bi 基光催化剂的相同晶面上的电场方向也不同,如 Bi₂MoO₆ 的光生电子倾向于在平行于 {001} 方向的层中转移^[84]。

利用不同晶面能带结构不同及光生电子和空穴的移动方向不同的特点,可用于构建晶面异质结,提高光生载流子的分离效率。WANG 等^[85]在 FTO 基板上生长 Bi₂MoO₆ 阵列,该阵列由 {010} 晶面超薄纳米片和 {100} 晶面六面体棱柱纳米棒(NR)组成,光生载流子通过 {100} 和 {010} 晶面异质结进行有效分离,从而提高 Bi₂MoO₆ 的光催化转化效率。此外,光生电子和空穴会倾向于移动到不同晶面,LI 等^[86]研究发现,BiVO₄ 在 {010} 和 {110} 晶面上分别发生与光生电子的还原反应和与光生空穴的氧化反应,在不同晶面上实现有效电荷分离。因此,改变高活性晶面暴露比例及晶面结构的构成,可以促进光生电荷的分离,提高 Bi 基光催化剂的活性。但目前对

于每种晶面作用的说法尚不统一,仍需发展先进的表征技术,提高理论计算水平。

4.4 缺陷工程

缺陷是提升 Bi 基光催化剂性能的改性方法之一,可分为阴离子空位和阳离子空位。阳离子空位因形成能较高而研究较少。OV 是 Bi 基光催化剂中最常见、研究最广泛的缺陷。OV 的引入可以促进缺陷能级的形成,扩展光利用范围^[38];OV 与 CO₂ 中氧原子之间的吸引作用能够降低活化能,进而增强 Bi 基光催化剂对 CO₂ 的捕获和活化能力^[87]。LIU 等^[88]通过低温溶剂热法实现了 OV 的精细调控,在 120 °C 下初步合成了 Bi₂WO₆,程序升温至 180 °C 水热处理,得到的样品记为 V_o-BWO,无 OV 对照组为 BWO-C,OV 和水热处理时间呈线性相关,OV 引入后,CO₂ 的吸附量增加(图 10a),由时间分辨荧光衰减光谱(TRPL)谱图(图 10b)可知,V_o-BWO 光生载流子寿命(2.69 ns)高于 BWO-C(1.57 ns),禁带宽度由 BWO-C 的 2.50 eV 减小至 V_o-Bi₂WO₆ 的 1.30 eV(图 10c)。OV 产生后,Bi 周围电子局域化,因此,处于基态的 OV 可捕获电子(图 10d、e),且降低了中间体^{*}COOH 的自由能,提升了光催化性能(图 10f)。

Bi₂WO₆ 存在 3 种位置的 O (Bi—O—Bi、Bi—O—W 和 W—O—W),LIU 等^[89]通过 DFT 计算发现,Bi—O—Bi 中氧空位形成能最低(3.75 eV),Bi—O—W 次之(4.33 eV),W—O—W 最高(4.92 eV)。能带结构和 DOS 表明,氧空位引入后,在 VB 和 CB 之间形成了 1 个由 Bi 6p 轨道组成的中间能级,加速了光生电荷分离,同时可以显著降低限速步骤^{*}COOH→^{*}(CO+OH)的反应能垒,提高光催化 CO₂ 还原效率。OV 还可以促进光生电荷分离,延长光生电荷寿命^[90]。MAO 等^[91]制备了富含氧空位和缺乏氧空位的 Bi₄O₅Br₂ 超薄纳米管,除引入缺陷能级、吸收带边红移、OV 附近原子电荷积累,富 OV-Bi₄O₅Br₂ 超薄纳米管相较于贫 OV-Bi₄O₅Br₂,光生电荷荧光寿命从 4.52 ns 提高至 8.23 ns,表面光电电压信号增强,表明 OV 增强了光生电荷分离能力,CO 产率提高了 11.2 倍。此外,OV 的引入会暴露 Bi 基光催化剂中的其他原子,形成第二反应位点^[44]。DAI 等^[44]研究发现,OV 通过触发沿 Bi—O 和 Mo—O 的电子云分布,导致 Mo 原子暴露,光生电子在 Mo 4d 轨道上积累,并与 OV 形成双活性位点;电化学表征结果表明,氧空位使表面的固态界面层电阻和电荷转移电阻降低、光电流密度增加,光生电荷分离能力增强。DFT 计算表明,CO₂ 吸附能从 -0.08 eV 降至 -0.17 eV,增强了 CO₂ 的吸附能力,^{*}COOH 自由能从 2.15 eV 降至 1.42 eV,同时^{*}CO 吸附能力增强,能进一步接受电子和质子,生成甲醇和乙醇。

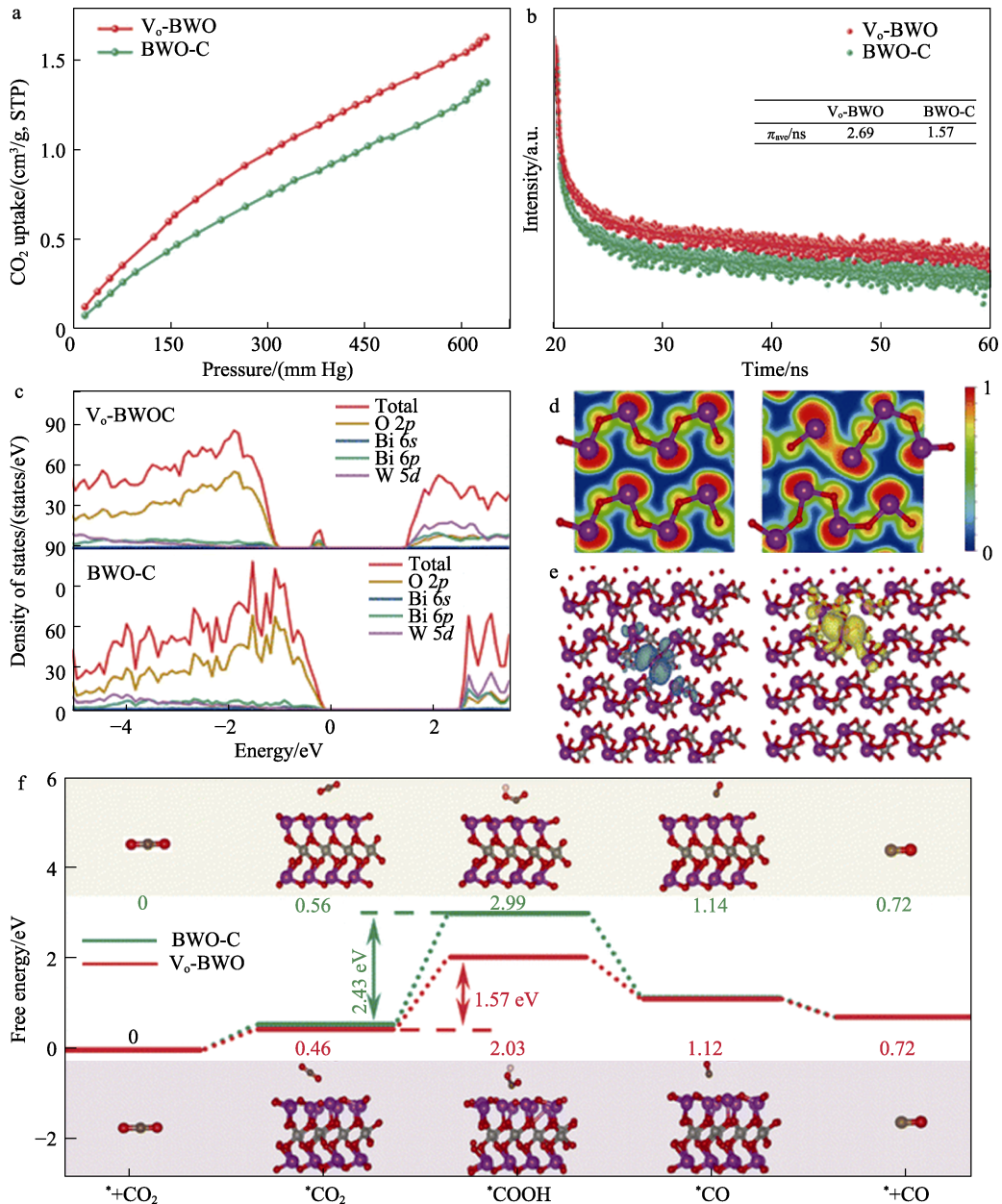


图 10 V₀-BWO 和 BWO-C 的 CO₂ 吸附等温线 (a)、TRPL 谱图 (b)、态密度图 (c) 及电子定位函数 (ELF) 图 (BWO-C, 左侧; V₀-BWO, 右侧) (d); V₀-BWO 在激发态下的光生电子 (左) 和光生空穴 (右) 分布 (e) 及光催化 CO₂ 还原自由能图 (f) [88]

Fig. 10 CO₂ adsorption isotherms (a), TRPL spectra (b), density of states plots (c) and electron localization function (ELF) (BWO-C, left; V₀-BWO, right) (d) of V₀-BWO and BWO-C; Photogenerated electron (left) and photogenerated hole (right) distributions in the excited state (e) and photocatalytic CO₂ reduction free energy diagrams (f) of V₀-BWO [88]

除点缺陷外, WANG 等^[92]在 Bi₅O₇Br 纳米管表面引入 Bi—O—Br 空位, 形成表面原子凹陷, DFT 理论计算表明, OV 引入使反应物和中间体与光催化剂表面存在明显的电荷再分配, 降低反应能垒, CO₂、*COOH 和 *CO 的吸附位点依次是凹处的不饱和 O、Bi 和 O 位, 极大地稳定了关键中间体 *COOH, CO₂ 转化为 *COOH 比在 Bi₅O₇Br 上要有利 70% 以上, 且未检测到 H₂, 但对 *CO 吸附能力较弱, 产物为 CO。

目前, 对氧空位的研究多集中在氧空位浓度,

对于氧空位的分布、类型研究较少。虽然引入缺陷可以增强光吸收和 CO₂ 的吸附能力、加速光生电荷分离能力, 但过量的缺陷会成为光生载流子复合中心, 且 OV 易被来自 CO₂ 和 H₂O 中的 O 占据, 使 Bi 基光催化剂活性稳定性降低。因此, 引入缺陷需控制缺陷浓度, 稳定 OV; 此外, Bi 基光催化剂多为 2 种及 2 种以上的元素构成, 其他元素空位尚未得到广泛研究, 且缺乏表征方法。

4.5 负载助催化剂

助催化剂可分为金属和非金属助催化剂, 金属

助催化剂可以与半导体形成肖特基势垒或欧姆接触(图 11a),从而捕获电子^[93]。Ag、Au 等助催化剂具有 LSPR,产生近场增强效应,增强表面电场,提高电荷迁移效率(图 11b)^[94];产生热电子,通过肖特基势垒转移至半导体表面或在金属纳米粒子表面直接参与反应,热电子可以激活反应物的特定化学键,改变反应途径,对产物的选择性有很大影响^[95];未参与反应的热电子在弛豫过程中释放出热量,加速了催化剂的表面反应。一般来说,LSPR 是 *sp* 杂化带内电子的带内跃迁(图 11c 中的路径 1),非贵金属具有高于费米能级的 *d* 带,促进可见光或近红外的带间跃迁(IT,图 11c 中的路径 2),从而允许在更宽泛的波长范围内调控 LSPR,而对于 Au 和 Ag 来说,*d* 带低于费米能级,只有入射光子能量为低于 IT 的阈值,才能表现出 LSPR^[96]。

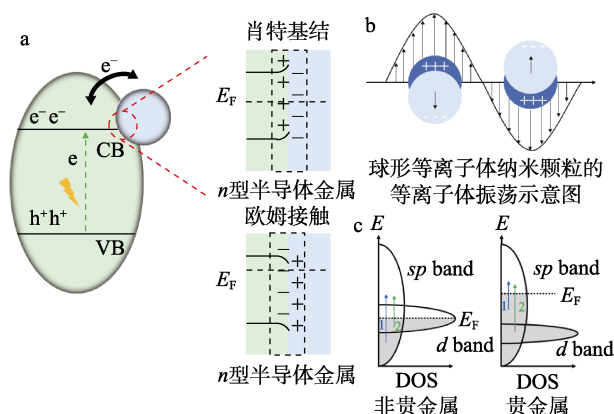


图 11 金属-半导体的作用示意图^[93-94,96]

Fig. 11 Schematic diagram of metal-semiconductor action^[93-94,96]

LIU 等^[97]制备了结合界面欧姆接触和局域表面等离子体共振的 Au/Bi₂₄O₃₁Br₁₀ (*x*Au/BOB, *x* 代表 Au 的质量分数,下同)。在沿 *Y* 轴方向的 420 nm 偏振光激发下(图 12a),由 0.6Au/BOB 在界面处发现 1 个代表聚焦电磁场的热点,随着入射光波长的增加,局部热点对应的电磁强度增加了 4 个数量级,这意味着局部电场增强效应(LEFE)可以促进光生电荷的迁移(图 12b),延长光生电荷寿命(τ_m)(图 12c),且由于功函数差异,两者接触后,Bi₂₄O₃₁Br₁₀ 的能带向下弯曲,形成电子聚集区,Au 纳米粒子在界面处形成空穴聚集区,从而形成由 Au 指向 Bi₂₄O₃₁Br₁₀ 的内建电场(图 12e),0.6Au/BOB 的 CO 产率达 44.92 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ (图 12d),远高于 Bi₂₄O₃₁Br₁₀ (BOB) 的 9.36 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。

稀缺性和高昂的价格限制了 Ag、Au 等贵金属的使用。近场增强发生在等离子体纳米粒子周围的特定区域,在该区域内纳米粒子表面的场强度最高,在距离表面 20~30 nm 呈指数递减,在更远的地方呈

线性递减^[98]。因此,助催化剂的数量、尺寸及分布均会影响光催化活性。ZHAO 等^[99]在 Bi₄V₂O₁₁ 表面引入 Bi 纳米粒子,Bi 数量过少不能有效分离光生载流子,过多则会成为复合中心;粒径分布在 1~5 nm, Bi 纳米粒子也可以直接与 CO₂ 反应生成 Bi₂O₃ QD 和 CO,形成的 Bi₂O₃ QD 可以被 Bi₄V₂O₁₁ 的光诱导电子还原为 Bi QD,粒径 ≥ 50 nm,催化活性很低。但随着金属纳米粒子尺寸的降低,金属表面自由能显著增高,从而使金属粒子团聚。

除了金属助催化剂外,一些非金属助催化剂,如活性炭、石墨烯等碳基载体由于高化学稳定性、大的比表面积、强的吸附能力及高电子迁移率,可用于解决 Bi 基光催化剂的光生载流子复合率高、CO₂ 吸附量低的问题^[100]。ZHANG 等^[101]制备了 Bi₂MoO₆,其比表面积和 CO₂ 吸附量由于树脂基活性炭球(ACs)的高电子迁移率,光电流密度变化是纯 Bi₂MoO₆ 的 10 倍。

金属助催化剂可以加速光生电荷分离、产生额外热电子、提高反应速率。由于涉及到金属与半导体之间的电荷转移,因此需精准调控金属-半导体界面,控制金属助催化剂的尺寸、形状与分布;非金属助催化剂可以提高 Bi 基光催化剂的比表面积,提高电荷的迁移率,同样涉及到非金属助催化剂-半导体界面的精准调控。

4.6 构建半导体异质结

异质结可综合利用不同半导体的优点,避免单组分半导体的固有缺陷,已成为提高 Bi 基光催化剂活性的有效方法之一。根据耦合半导体能带结构,异质结能带结构可分为跨隙(I型)、交错隙(II型)和断隙(III型)(图 13)^[102-103]。JIANG 等^[104]采用蜂窝状 Ni-MOF(金属有机框架)和 Bi₂MoO₆ 构成 I 型异质结,电子和空穴均转移至 Bi₂MoO₆,氧化还原半反应均在同一物质上进行,不能充分利用不同半导体的优势,且能带结构并未拓宽,因此应用不多。

目前,Bi 基半导体异质结的研究主要集中在交错隙能带结构发展的 II 型、Z 型及 S 型^[105-119]。多种 Bi 基异质结催化效率如表 2 所示,其中,II 型异质结虽能够提高光生载流子的分离效率,但光生电子转移至还原能力较弱的半导体,光生空穴在氧化能力较弱的半导体上参与反应,削弱了氧化还原能力。为弥补 II 型异质结的不足,开发了 Z 型异质结(图 14)。

Z 型异质结应用最多的是全固态 Z 型异质结和直接 Z 型异质结。固-固接触界面内电场的形成强烈依赖于 2 种半导体的性质,由于电阻的差异,全固态 Z 型异质结中的导体通常比直接 Z 型异质结中的固-固接触界面表现出更强的电荷转移能力,全固态 Z 型异质结和直接 Z 型异质结体系各有优势^[120-122]。

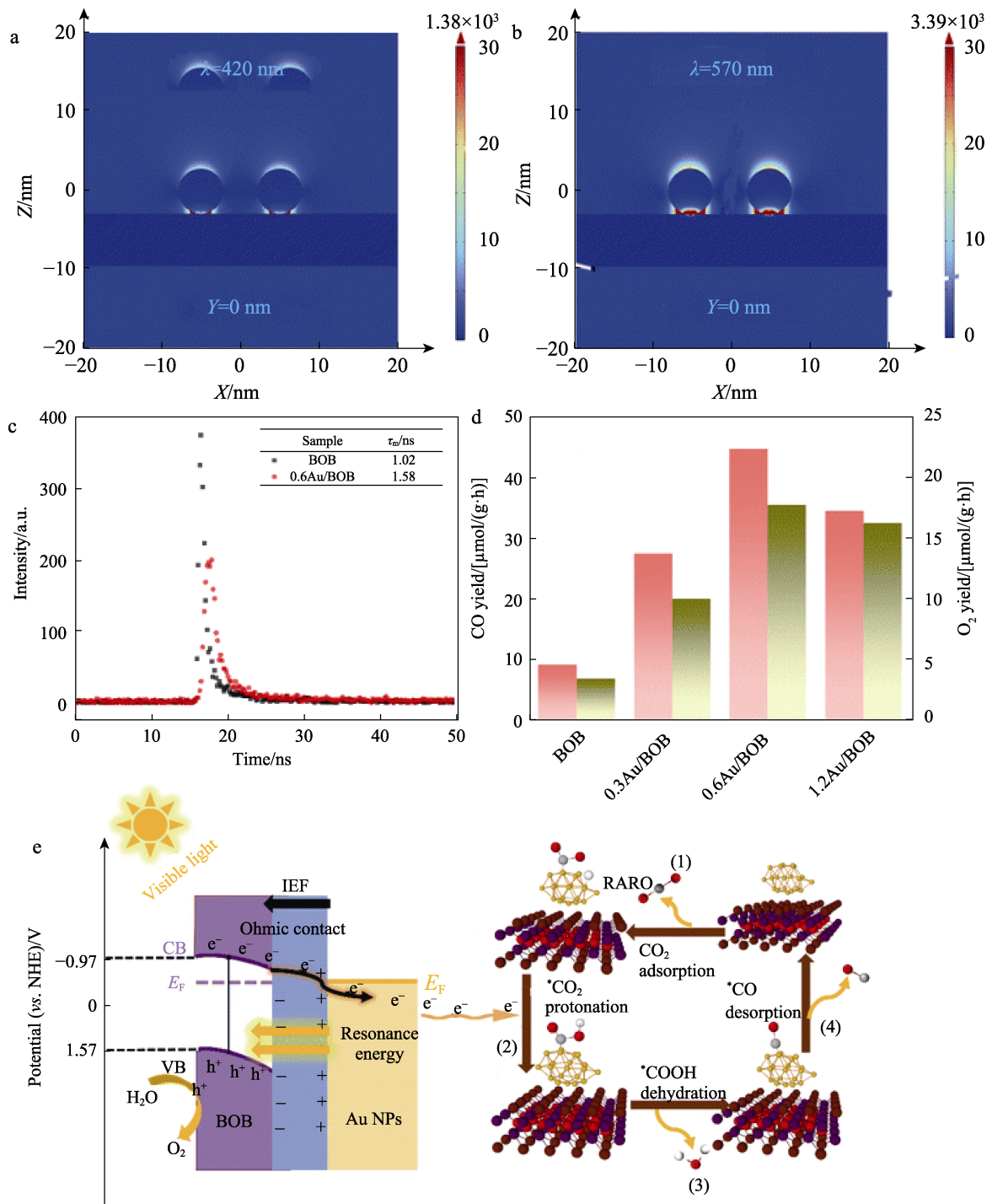


图 12 在 420 nm (a) 与 570 nm (b) 处 0.6Au/BOB 的局部电场分布; Bi₂₄O₃₁Br₁₀、0.6Au/BOB 的 TRPL 谱图 (c); xAu/BOB 光催化 CO 产率和 O₂ 产率 (d); 0.6Au/BOB 的光催化反应历程 (e) [97]

Fig. 12 Local electric field distribution of 0.6Au/BOB at 420 nm (a) and 570 nm (b); TRPL spectra of Bi₂₄O₃₁Br₁₀、0.6Au/BOB (c); CO yield and O₂ yield of photocatalysis by xAu/BOB (d); Photocatalytic reaction mechanism of 0.6Au/BOB (e) [97]

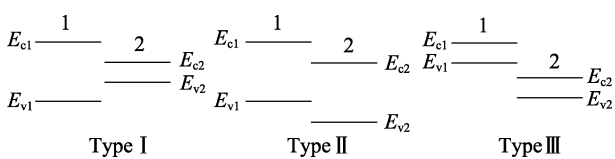


图 13 3 种异质结能带结构示意图 [102-103]

Fig. 13 Schematic diagram of three heterojunction band structures [102-103]

基于对 Z 型异质结的研究, 2019 年, FU 等 [123] 提出了 S 型异质结的概念, S 型异质结电荷转移路径与 Z 型相同, 为构建异质结提供了更清晰的策略。S 型异质结是由氧化型半导体和还原型半导体构建而成, 由于费米能级的差异, 在界面处形成内建电场, 加速光生载流子的迁移。SHEN 等 [124] 制备了 S

型空心 $\text{TiO}_2@\text{Bi}_2\text{MoO}_6$, 根据 XPS 元素结合能的变化, Bi 4*f* 和 Mo 3*d* 为正位移, Ti 2*p* 为负位移, 证明了 Bi_2MoO_6 在界面处向 TiO_2 的电荷转移, DFT 理论计算表明, $\text{TiO}_2\{101\}$ 和 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\{131\}$ 功函数分

别为 7.06 和 4.33 eV, 因此, 光生电荷由 Bi_2MoO_6 转移到 TiO_2 上, 使得 Bi_2MoO_6 表面在界面处带正电, 而 TiO_2 表面带负电, 在界面处形成内建电场, 促进光生电荷分离。

表 2 Bi 基异质结光催化活性
Table 2 Photocatalytic activity of Bi-based heterojunctions

催化剂	光源	反应条件	产物产率/[$\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$]	异质结类型	参考文献
$\text{Ni-MOF}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ ^①	300 W Xe 灯	气固	CO: 66.34 CH ₄ : 10.27	I 型	[104]
$\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ -30% ^②	300 W Xe 灯 400 nm< λ <780 nm	气液固 (水)	CO: 2.44 CH ₃ OH: 3.61	II 型	[105]
UiO-66/ $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$	300 W Xe 灯	气液固 (水)	CO: 8.35	II 型	[106]
$\text{NPC-MoS}_2@\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$	250 W 高压汞灯($\lambda = 380 \text{ nm}$)	气液固 (异丙醇)	CO: 95.8(5 h)、CH ₄ : 159.9(5 h)	<i>p-n</i> (II 型)	[107]
$\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$	300 W Xe 灯	气液固 (水)	CO: 32.58(5 h)、 CH ₄ : 14.52(5 h)	S 型	[108]
$\text{TiO}_2@\text{Bi}_2\text{MoO}_6$	300 W Xe 灯	气液固 (水)	CO: 183.97(6 h)	S 型	[109]
$\text{BiOI}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$	300 W Xe 灯	气固 ^③	CO: 8.34 CH ₄ : 3.31	S 型	[110]
$\text{NM101}@\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ ^④	300 W Xe 灯 $\lambda > 420 \text{ nm}$	气液固 ^⑤	CO: 67.0	S 型	[111]
$\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{C}_3\text{N}_4$	300 W Xe 灯	气固	CO: 5.44 CH ₄ : 0.91	S 型	[112]
$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{SrTiO}_3$	300 W Xe 灯 $\lambda \geq 420 \text{ nm}$	气固	CO: 11.35 CH ₄ : 35.62	Z 型	[113]
$\text{Pt-GdCrO}_3\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$	300 W Xe 灯 $\lambda \geq 420 \text{ nm}$	气固	CO: 15.35 CH ₄ : 8.49	Z 型	[114]
$\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ -30% ^②	300 W Xe 灯 $\lambda \geq 420 \text{ nm}$	气固	CO: 139.50 (9 h)	Z 型	[115]
$\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{Br}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$	300 W Xe 灯	气液固 (水)	CO: 12.87	Z 型	[116]
$\text{CsPbBr}_3/\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Br}$	300 W Xe 灯	气-固	CO: 387.57(4 h)、选择性约为 98.2%	Z 型	[117]
$\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{InVO}_4$	300 W Xe 灯	气-固	CO: 17.97 CH ₄ : 1.13	Z 型	[118]
$\text{MnO}_x\text{-BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$	300 W Xe 灯 $\lambda > 420 \text{ nm}$	气液固 (水)	CH ₃ OH: 16 \pm 1.88、选择性 100%	Z 型	[119]

①MOF 为金属有机框架; ② $m(\text{Bi}_2\text{MoO}_6) : m(\text{g-C}_3\text{N}_4)=30 : 100$; ③水蒸气通过反应得到; ④NM101 为 $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$; ⑤ $V(\text{MeCN}) : V(\text{H}_2\text{O}) : V(\text{TEO})=7 : 2 : 1$; NPC 为 N 掺杂多孔碳。

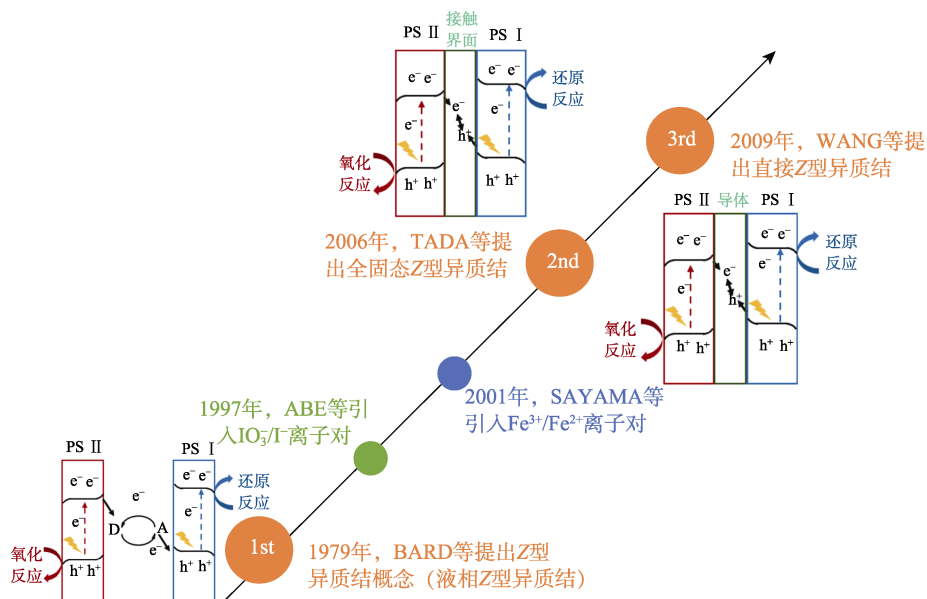


图 14 Z 型异质结的发展图^[120,125]

Fig. 14 Development diagram of Z-type heterojunction^[120,125]

构建异质结主要考虑 2 个方面, 一是 2 个半导体的结构; 二是半导体相互接触的界面。2 个半导体晶格失配, 会在界面处形成缺陷, 从而提高光生载流子的复合率, LI 等^[113]研究发现, Bi₂O₂CO₃{020} 和 SrTiO₃{200} 界面具有良好的晶格匹配, 降低了界面载流子的散射效应, 形成 Z 型异质结后不仅提高了光催化 CO₂ 转化性能, 也提高了 CO 的吸附性能, 因而 CH₄ 选择性提高(79%)。而 GdCrO₃ 和 Bi₂MoO₆ 晶格结构差异较大, 难以形成直接 Z 型异质结, 因而 JIA 等^[114]采用 Pt 作为导体, 三者共同形成 Z 型异质结(Pt-GCO-BMO)。传统的 Z 型异质结是范德华异质结, 界面相互作用较弱。为进一步增强 Z 型异质结光生载流子迁移效率, 近年开发出不同方法来加强界面相互作用, 如形成化学键、引入碳材料导体等^[125]。HE 等^[115]在制备 Bi₂MoO₆/g-C₃N₄ Z 型异质结中引入 Mo⁶⁺/Mo⁵⁺离子桥, 为电荷的快速转移提供通道。

为进一步提高 Bi 基光催化剂活性, 异质结与其他改性手段结合, 也是研究热点。WANG 等^[119]将晶面调控、负载助催化剂与异质结共同应用于催化剂改性, 在 BiVO₄{010} 晶面上原位生长 Bi₂S₃, 并负载氧化助催化剂 MnO_x, 加速氧化半反应, 进一步提高光生载流子的迁移能力, 并实现 100% 的 CH₃OH 选择性。目前, 构建半导体异质结是提高 Bi 基光催化剂活性的重要改性方法。具有半导体能带结构及相匹配的晶体结构的 Z 型、S 型半导体和 p-n 异质结应用较多, 因此界面间的电荷转移受到广泛的关注, 通过在半导体之间形成化学键及构建缺陷等方法来增强界面相互作用, 提高光生电荷转移效率。

5 结束语与展望

Bi 基光催化剂是一类很有前景的可见光响应催化剂, 近年来被广泛应用于光催化 CO₂ 还原。Bi 基光催化剂制备方法以溶剂/水热法为主, 该法可调节 Bi 基光催化剂的形貌和尺寸。但相当一部分 Bi 基光催化剂的 CB 位置较正, 导致光生电子还原能力弱且光生载流子复合率仍然较高。为提高 Bi 基光催化剂的 CO₂ 还原性能, 形貌调控、掺杂、晶面调控、引入缺陷、负载助催化剂及构建异质结等方法被应用于提高 Bi 基光催化剂活性。今后的研究主要集中在调控催化剂表面结构, 增加反应位点, 调控异质结界面的电子传输速率, 促进光生电荷迁移速率的进一步提高。

尽管 Bi 基光催化剂的研究逐年增加, 但仍有一些问题尚未解决。(1) 国内针对 Bi 基光催化剂的反

应机理较少, 光催化效率较低, 无法应用于工业化生产;(2) 水热/溶剂热法产率较低且具有批次特性, 需开发更绿色、简便、高产及稳定的制备方法;(3) 还原产物多以 CO、CH₄ 为主, 产物附加值较低;(4) 反应多为间歇反应, 不太适用于工业生产, 催化剂稳定性考察时间较短。

基于现状, Bi 基光催化剂未来的研究需集中在环保、高产率及稳定的制备方法; 发展先进的表征技术与计算方法, 提高 Bi 基光催化剂反应机理研究水平, 进而指导 Bi 基光催化剂的设计与制备; 开发连续反应设备, 使光催化 CO₂ 还原技术更适用于工业生产。

参考文献:

- [1] FRIEDLINGSTEIN P, O'SULLIVAN M, JONES M W, *et al.* Global carbon budget 2022[J]. *Earth System Science Data*, 2022, 14(11): 4811-4900.
- [2] PAN L K, MEI H, ZHU G Q, *et al.* Bi selectively doped SrTiO_{3-x} nanosheets enhance photocatalytic CO₂ reduction under visible light[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 611: 137-148.
- [3] ZHANG Z, KONG F H, YUAN B Z, *et al.* CdO decorated CdS nanorod for enhanced photocatalytic reduction of CO₂ to CO[J]. *RSC Advances*, 2023, 13(25): 17362-17369.
- [4] LUO T, WANG Z, HAN X, *et al.* Efficient photocatalytic reduction of CO₂ catalyzed by the metal-organic framework MFM-300(Ga)[J]. *CCS Chemistry*, 2022, 4(8): 2560-2569.
- [5] FU N, CHEN H J, CHEN R H, *et al.* Effect of calcination temperature on the structure, crystallinity, and photocatalytic activity of core-shell SiO₂@TiO₂ and mesoporous hollow TiO₂ composites [J]. *Coatings*, 2023, 13(5): 852.
- [6] VU N N, KALIAGUINE S, DO T O. Critical aspects and recent advances in structural engineering of photocatalysts for sunlight-driven photocatalytic reduction of CO₂ into fuels[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(31): 1901825.
- [7] FOO J J, NG S F, ONG W J. Dimensional heterojunction design: The rising star of 2D bismuth-based nanostructured photocatalysts for solar-to-chemical conversion[J]. *Nano Research*, 2023, 16(4): 4310-4364.
- [8] ZHONG Y, HE Z T, CHEN D M, *et al.* Enhancement of photocatalytic activity of Bi₂MoO₆ by fluorine substitution[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 467/468: 740-748.
- [9] LINSEBIGLER A L, LU G, YATES J T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, mechanisms, and selected results[J]. *Chemical Reviews*, 1995, 95(3): 735-758.
- [10] HE T T, CAO T, HUO W C, *et al.* Facile synthesis of Bi₂O₃ nanocrystals for photocatalytic NO oxidation and its conversion pathway via *in situ* DRIFTS[J]. *Materials Research Bulletin*, 2020, 132: 111007.
- [11] ZAHID A H, HAN Q. A review on the preparation, microstructure, and photocatalytic performance of Bi₂O₃ in polymorphs[J]. *Nanoscale*, 2021, 13(42): 17687-17724.
- [12] LIN J C (林金池), DENG Y T (邓玉婷), ZHU W T (朱文韬), *et al.* Research progress in constructing functional Bi₂O₃ photocatalytic materials[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2024, 41(8): 1665-1678.
- [13] LIU G, LI S, LU Y Y, *et al.* Controllable synthesis of α -Bi₂O₃ and γ -Bi₂O₃ with high photocatalytic activity by α -Bi₂O₃ \rightarrow γ -Bi₂O₃ \rightarrow α -Bi₂O₃ transformation in a facile precipitation method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 689: 787-799.
- [14] WEI L J, HUANG G, ZHANG Y J. Dependence of the intrinsic phase structure of Bi₂O₃ catalysts on photocatalytic CO₂ reduction[J].

- Catalysis Science & Technology, 2021, 11(6): 2021-2025.
- [15] PENG H, GUO R T, LIN H, *et al.* Synthesis of Bi₂O₃/g-C₃N₄ for enhanced photocatalytic CO₂ reduction with a Z-scheme mechanism [J]. RSC Advances, 2019, 9(64): 37162-37170.
- [16] JIN J R, HE T. Facile synthesis of Bi₂S₃ nanoribbons for photocatalytic reduction of CO₂ into CH₃OH[J]. Applied Surface Science, 2017, 394: 364-370.
- [17] HONG Y Z, LI C S, MENG Y D, *et al.* *In situ* synthesis of a nanoplate-like Bi-based heterojunction for photocatalytic degradation of ciprofloxacin[J]. Materials Science and Engineering: B, 2017, 224: 69-77.
- [18] WANG S C, WANG L Z, HUANG W. Bismuth-based photocatalysts for solar energy conversion[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(46): 24307-24352.
- [19] ZHU J Y, LI Y P, WANG X J, *et al.* Simultaneous phosphorylation and Bi modification of BiOBr for promoting photocatalytic CO₂ reduction[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(17): 14953-14961.
- [20] TIAN N, HU C, WANG J J, *et al.* Layered bismuth-based photocatalysts[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2022, 463: 214515.
- [21] LIU J, LI Y, LI Z W, *et al.* *In situ* growing of Bi/Bi₂O₂CO₃ on Bi₂WO₆ nanosheets for improved photocatalytic performance[J]. Catalysis Today, 2018, 314: 2-9.
- [22] CHEN T, LIU L Z, HU C, *et al.* Recent advances on Bi₂WO₆-based photocatalysts for environmental and energy applications[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2021, 42(9): 1413-1438.
- [23] CHEN B G (陈斌刚), WU Z L (吴志连), CHEN T Z (陈特展), *et al.* Regulation technology and research progress of Bi₂MoO₆ photocatalyst[J]. Jiangxi Chemical Industry (江西化工), 2022, 38(3): 23-26.
- [24] MURUGAN R, GANGADHARAN R, KALAISELVI J, *et al.* Investigation of structural changes in the phase transformations of γ -Bi₂MoO₆[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2002, 14(15): 4001.
- [25] PENG Y H, ZHANG Y, TIAN F H, *et al.* Structure tuning of Bi₂MoO₆ and their enhanced visible light photocatalytic performances[J]. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 2017, 42(5): 347-372.
- [26] LIN Z X, XU J, GU H J, *et al.* A review on research progress in photocatalytic degradation of organic pollutants by Bi₂MoO₆[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(5): 110911.
- [27] SIM L T, LEE C K, WEST A R. High oxide ion conductivity in Bi₂MoO₆ oxidation catalyst[J]. Journal of Materials Chemistry, 2002, 12(1): 17-19.
- [28] SCHUH K, KLEIST W, HØJ M, *et al.* Selective oxidation of propylene to acrolein by hydrothermally synthesized bismuth molybdates[J]. Applied Catalysis A: General, 2014, 482: 145-156.
- [29] DUAN Z Y, ZHAO X J, WEI C W, *et al.* Ag-Bi/BiVO₄ chain-like hollow microstructures with enhanced photocatalytic activity for CO₂ conversion[J]. Applied Catalysis A: General, 2020, 594: 117459.
- [30] XIAO L G (肖力光), WANG Y M (王一鸣). Research progress on monoclinic crystalline bismuth vanadate photocatalytic material[J]. Modern Chemical Industry (现代化工), 2023, 43(5): 41-44, 49.
- [31] MENG X C, ZHANG Z S. Bismuth-based photocatalytic semiconductors: Introduction, challenges and possible approaches[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2016, 423: 533-549.
- [32] MALATHI A, MADHAVAN J, ASHOKKUMAR M, *et al.* A review on BiVO₄ photocatalyst: Activity enhancement methods for solar photocatalytic applications[J]. Applied Catalysis A: General, 2018, 555: 47-74.
- [33] WANG S C, WANG X, LIU B Y, *et al.* Vacancy defect engineering of BiVO₄ photoanodes for photoelectrochemical water splitting[J]. Nanoscale, 2021, 13(43): 17989-18009.
- [34] ARUMUGAM M, NATARAJAN T S, SAELEE T, *et al.* Recent developments on bismuth oxyhalides (BiOX; X=Cl, Br, I) based ternary nanocomposite photocatalysts for environmental applications [J]. Atmosphere, 2021, 282: 131054.
- [35] YUAN Z M, JIANG Z Y. Applications of BiOX in the photocatalytic reactions[J]. Molecules, 2023, 28(11): 4400.
- [36] REN X J, GAO M C, ZHANG Y F, *et al.* Photocatalytic reduction of CO₂ on BiOX: Effect of halogen element type and surface oxygen vacancy mediated mechanism[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 274: 119063.
- [37] AHMAD I, SHUKRULLAH S, YASIN N M, *et al.* Designing and modification of bismuth oxyhalides BiOX (X=Cl, Br and I) photocatalysts for improved photocatalytic performance[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2022, 105: 1-33.
- [38] ZHANG L, LI Y H, LI Q, *et al.* Recent advances on bismuth-based photocatalysts: Strategies and mechanisms[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 419: 129484.
- [39] HE R A, CAO S W, ZHOU P, *et al.* Recent advances in visible light Bi-based photocatalysts[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2014, 35(7): 989-1007.
- [40] WU X L, TOE C Y, SU C L, *et al.* Preparation of Bi-based photocatalysts in the form of powdered particles and thin films: A review[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(31): 15302-15318.
- [41] UMAPATHY V, MANIKANDAN A, ARUL A S, *et al.* Structure, morphology and opto-magnetic properties of Bi₂MoO₆ nanophotocatalyst synthesized by sol-gel method[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(10): 3271-3278.
- [42] DAI W L, YU J J, XU H, *et al.* Synthesis of hierarchical flower-like Bi₂MoO₆ microspheres as efficient photocatalyst for photoreduction of CO₂ into solar fuels under visible light[J]. CrystEngComm, 2016, 18(19): 3472-3480.
- [43] DAI W L, XIONG W W, YU J J, *et al.* Bi₂MoO₆ quantum dots *in situ* grown on reduced graphene oxide layers: A novel electron-rich interface for efficient CO₂ reduction[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(23): 25861-25874.
- [44] DAI W L, LONG J F, YANG L X, *et al.* Oxygen migration triggering molybdenum exposure in oxygen vacancy-rich ultra-thin Bi₂MoO₆ nanoflakes: Dual binding sites governing selective CO₂ reduction into liquid hydrocarbons[J]. Journal of Energy Chemistry, 2021, 61: 281-289.
- [45] CAO X F, ZHANG L, CHEN X T, *et al.* Microwave-assisted solution-phase preparation of flower-like Bi₂WO₆ and its visible-light-driven photocatalytic properties[J]. CrystEngComm, 2011, 13(1): 306-311.
- [46] NÚÑEZ M Y N, REHLAENDER M Á, CRUZ A M I, *et al.* Enhancing visible light photocatalytic degradation of bisphenol A using BiOI/Bi₂MoO₆ heterostructures[J]. Nanomaterials, 2023, 13(9): 1503.
- [47] LI J, CHAI Q Q, NIU R R, *et al.* Identification of intrinsic vacancies and polarization effect on ternary halo-sulfur-bismuth compounds for efficient CO₂ photoreduction under near-infrared light irradiation[J]. Carbon Energy, 2024, 6(10). DOI: 10.1002/cey2.598.
- [48] GUAN M L, LU N, ZHANG X, *et al.* Engineering of oxygen vacancy and bismuth cluster assisted ultrathin Bi₁₂O₁₇Cl₂ nanosheets with efficient and selective photoreduction of CO₂ to CO[J]. Carbon Energy, 2024, 6(4): e420.
- [49] ZHANG Y, LI L, HAN Q T, *et al.* Bi₂MoO₆ nanostrip networks for enhanced visible-light photocatalytic reduction of CO₂ to CH₄[J]. ChemPhysChem, 2017, 18(22): 3240-3244.
- [50] DUTTA V, CHAUHAN A, VERMA R, *et al.* Recent trends in Bi-based nanomaterials: Challenges, fabrication, enhancement techniques, and environmental applications[J]. Beilstein Journal of Nanotechnology, 2022, 13(1): 1316-1336.
- [51] DI J, ZHAO X X, LIAN C, *et al.* Atomically-thin Bi₂MoO₆ nanosheets with vacancy pairs for improved photocatalytic CO₂ reduction[J]. Nano Energy, 2019, 61: 54-59.
- [52] ZHAO J, GUAN X S, ZHANG C M, *et al.* Citric acid-assisted *in-situ* synthesis of a distinctive 3D flower-like spherical Bi₂MoO₆

- nano-film and its enhanced CO₂ photoreduction activity[J]. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 2023, 33: 100939.
- [53] LI P, ZHOU Y, TU W G, *et al.* Synthesis of Bi₆Mo₂O₁₅ sub-microwires *via* a molten salt method and enhancing the photocatalytic reduction of CO₂ into solar fuel through tuning the surface oxide vacancies by simple post-heating treatment[J]. *CrystEngComm*, 2013, 15(46): 9855-9858.
- [54] CHEN P, LIU H J, CUI W, *et al.* Bi-based photocatalysts for light-driven environmental and energy applications: Structural tuning, reaction mechanisms, and challenges[J]. *EcoMat*, 2020, 2(3): e12047.
- [55] PARK Y H, MURALI G, MODIGUNTA J K R, *et al.* Recent advances in quantum dots for photocatalytic CO₂ reduction: A mini-review[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2021, 9: 734108.
- [56] GUO R T, LIU X Y, QIN H, *et al.* Photocatalytic reduction of CO₂ into CO over nanostructure Bi₂S₃ quantum dots/g-C₃N₄ composites with Z-scheme mechanism[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 500: 144059.
- [57] CHEN F, HUANG H W, YE L Q, *et al.* Thickness-dependent facet junction control of layered BiOIO₃ single crystals for highly efficient CO₂ photoreduction[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(46): 1804284.
- [58] TEH Y W, ER C, KONG X Y, *et al.* Charge modulation at atomic-level through substitutional sulfur doping into atomically thin Bi₂WO₆ toward promoting photocatalytic CO₂ reduction[J]. *ChemSusChem*, 2022, 15(14): e202200471.
- [59] HIRAGOND C, ALI S, SORCAR S, *et al.* Hierarchical nanostructured photocatalysts for CO₂ photoreduction[J]. *Catalysts*, 2019, 9(4): 370.
- [60] JIANG Z Y, LIANG X Z, ZHENG H L, *et al.* Photocatalytic reduction of CO₂ to methanol by three-dimensional hollow structures of Bi₂WO₆ quantum dots[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 219: 209-215.
- [61] DENG Y T (邓玉婷), LIN J C (林金池), YU X M (于秀明), *et al.* Advance in preparation and application of novel layered BiOF as photocatalyst[J]. *Acta Materiae Sinica (复合材料学报)*, 2024, 41(10): 5165-5182.
- [62] CHEN Z H, JIN X L, LAN Q, *et al.* Achieving high carrier separation over Bi₄O₅I₂ through Ni doping for improved photocatalytic CO₂ reduction[J]. *Nanotechnology*, 2023, 34(40): 405201.
- [63] JIANG L S, LI J, LI Y, *et al.* Promoted charge separation from nickel intervening in [Bi₂O₂]²⁺ layers of Bi₂O₂S crystals for enhanced photocatalytic CO₂ conversion[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 294: 120249.
- [64] ZHANG S Q, YU H Y, WANG Y, *et al.* Surface dual metal occupations in Fe-doped Fe₃Bi_{2-x}O₃ induce highly efficient photocatalytic CO₂ reduction[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(20): 25049-25057.
- [65] HAO J, ZHANG Y F, ZHANG L, *et al.* Restructuring surface frustrated Lewis acid-base pairs of BiOBr through isomorphous Sn doping for boosting photocatalytic CO₂ reduction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 464: 142536.
- [66] WANG Q L, MIAO Z R, ZHANG Y F, *et al.* Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O mediated by Ce-tailored bismuth oxybromide surface frustrated Lewis pairs[J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(7): 4016-4025.
- [67] XIE Y, WANG Y Q, ZHOU Y P, *et al.* Cation exchange strategy to construct Co-doped BiOBr nanosheets for high-efficient photocatalytic CO₂ to CO[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2024, 669: 119504.
- [68] ZHAO K Y, LIU X Q, HE Q Y, *et al.* Preparation and characterization of Sm³⁺/Tm³⁺ co-doped BiVO₄ micro-squares and their photocatalytic performance for CO₂ reduction[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2023, 144: 104737.
- [69] TEH Y W, ER C C, KONG X Y, *et al.* Charge modulation at atomic-level through substitutional sulfur doping into atomically thin Bi₂WO₆ toward promoting photocatalytic CO₂ reduction[J]. *ChemSusChem*, 2022, 15(14): e202200471.
- [70] JIANG L S, WANG D Y, HU Y, *et al.* Surface-iodination-induced efficient charge separation in bismuth oxysulfide crystals for enhanced photocatalytic CO₂ conversion[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 453: 139848.
- [71] ZHANG Y L, LIU S N, GUO X C, *et al.* F⁻ doped Bi₂MoO₆ nanosheets for photoreduction of CO₂ with H₂O[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2024, 447: 115278.
- [72] BAI Y, YE L Q, CHEN T, *et al.* Synthesis of hierarchical bismuth-rich Bi₄O₅Br_xI_{2-x} solid solutions for enhanced photocatalytic activities of CO₂ conversion and Cr(VI) reduction under visible light[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 203: 633-640.
- [73] LAN J H, ZHU Q, GU X N, *et al.* Understanding the mechanism of saturated and mono-/tri-lacunary Keggin SiW_x doped in Bi₂WO₆ and BiOBr for efficient photocatalytic CO₂ reduction[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 321: 124228.
- [74] WANG S J, SONG D X, LIAO L J, *et al.* Bi/Mn-doped BiOCl nanosheets self-assembled microspheres toward optimized photocatalytic performance[J]. *Nanomaterials*, 2023, 13(17): 2408.
- [75] GUAN B, CHEN J Y, LI Z K, *et al.* Review on synthesis, modification, morphology, and combination of BiVO₄-based catalysts for photochemistry: Status, advances, and perspectives[J]. *Energy & Fuels*, 2024, 38(2): 806-853.
- [76] TRAN D P H, PHAM M T, BUI X T, *et al.* CeO₂ as a photocatalytic material for CO₂ conversion: A review[J]. *Solar Energy*, 2022, 240: 443-466.
- [77] DING H W, PENG B, WANG Z H, *et al.* Advances in metal or non-metallic modification of bismuth-based photocatalysts[J]. *Acta Physico Chimica Sinica*, 2023, 40(4): 2305048.
- [78] HE R G, XU D F, CHENG B, *et al.* Review on nanoscale Bi-based photocatalysts[J]. *Nanoscale Horizons*, 2018, 3(5): 464-504.
- [79] HUANG H W, LI X W, WANG J J, *et al.* Anionic group self-doping as a promising strategy: Band-gap engineering and multi-functional applications of high-performance CO₃²⁻-doped Bi₂O₂CO₃[J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5(7): 4094-4103.
- [80] QUAN Y, WANG B, LIU G P, *et al.* Carbonized polymer dots modified ultrathin Bi₁₂O₁₇Cl₂ nanosheets Z-scheme heterojunction for robust CO₂ photoreduction[J]. *Chemical Engineering Science*, 2021, 232: 116338.
- [81] LI M, YU S X, HUANG H W, *et al.* Unprecedented eighteen-faceted BiOCl with a ternary facet junction boosting cascade charge flow and photo-redox[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(28): 9517-9521.
- [82] WU X, NG Y H, SAPUTERA W H, *et al.* The dependence of Bi₂MoO₆ photocatalytic water oxidation capability on crystal facet engineering[J]. *ChemPhotoChem*, 2019, 3(12): 1246-1253.
- [83] YE L Q, JIN X L, JI X X, *et al.* Facet-dependent photocatalytic reduction of CO₂ on BiOI nanosheets[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 291: 39-46.
- [84] SUN Q, KE M L, ZHAO Y J, *et al.* Embellishing {001} surface of Bi₂MoO₆ nanobelts with enhanced photocatalytic performance and mechanisms exploration[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 563: 150104.
- [85] WANG L, GAO W, ZHAO Z Y, *et al.* Ultrathin nanosheet-anchored hexahedral prismatic Bi₂MoO₆ arrays: One-step constructed and crystal facet-based homojunctions boosting photocatalytic CO₂ reduction and N₂ fixation[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2019, 9(24): 7045-7050.
- [86] LI R G, ZHANG F X, WANG D E, *et al.* Spatial separation of photogenerated electrons and holes among {010} and {110} crystal facets of BiVO₄[J]. *Nature Communications*, 2013, 4(1): 1432.
- [87] CHANG X X, WANG T, GONG J L. CO₂ photo-reduction: Insights into CO₂ activation and reaction on surfaces of photocatalysts[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(7): 2177-2196.
- [88] LIU H H, CHEN Y X, WANG W T, *et al.* *In situ* solvothermal reduction engineering enables delicate control over surface-rich

- oxygen vacancies on Bi₂WO₆ for highly efficient photocatalytic CO₂ reduction[J]. *EES Catalysis*, 2023, 1(4): 495-503.
- [89] LIU T W, LI H M, GAO J Q, *et al.* Effect of oxygen vacancies on the photocatalytic CO₂ reduction performance of Bi₂WO₆: DFT and experimental studies[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 579: 152135.
- [90] WANG B, ZHANG W, LIU G P, *et al.* Excited electron-rich Bi^{(3-x)+} sites: A quantum well-like structure for highly promoted selective photocatalytic CO₂ reduction performance[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(35): 2202885.
- [91] MAO D J, HU Y, YANG S X, *et al.* Oxygen-vacancy-induced charge localization and atomic site activation in ultrathin Bi₄O₃Br₂ nanotubes for boosted CO₂ photoreduction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 452: 139304.
- [92] WANG Y, WANG K W, MENG J Z, *et al.* Constructing atomic surface concaves on Bi₅O₇Br nanotube for efficient photocatalytic CO₂ reduction[J]. *Nano Energy*, 2023, 109: 108305.
- [93] ZHAO Z W, ZHANG W D, SUN Y J, *et al.* Bi cocatalyst/Bi₂MoO₆ microspheres nanohybrid with SPR-promoted visible-light photocatalysis[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(22): 11889-11898.
- [94] JIANG X Y, HUANG J D, BI Z H, *et al.* Plasmonic active "hot spots"-confined photocatalytic CO₂ reduction with high selectivity for CH₄ production[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(14): 2109330.
- [95] LI J, LOU Z Z, LI B J. Nanostructured materials with localized surface plasmon resonance for photocatalysis[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2022, 33(3): 1154-1168.
- [96] SAYED M, YU J G, LIU G, *et al.* Non-noble plasmonic metal-based photocatalysts[J]. *Chemical Reviews*, 2022, 122(11): 10484-10537.
- [97] LIU J, XIE Y, WANG Y Q, *et al.* Synergistic coupling of interface ohmic contact and LSPR effects over Au/Bi₂₄O₃₁Br₁₀ nanosheets for visible-light-driven photocatalytic CO₂ reduction to CO[J]. *Chemical Science*, 2023, 14(46): 13518-13529.
- [98] WANG F M, LU Z H, GUO H, *et al.* Plasmonic photocatalysis for CO₂ reduction: Advances, understanding and possibilities[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2023, 29(25): e202202716.
- [99] ZHAO X J, DUAN Z Y, CHEN L M. Bi-quantum-dot-decorated Bi₄V₂O₁₁ hollow nanocakes: Synthesis, characterization, and application as photocatalysts for CO₂ reduction[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(24): 10402-10409.
- [100] LIU K L, ZHANG X C, ZHANG C M, *et al.* Enhanced photocatalytic reduction of CO₂ to CO over BiOBr assisted by phenolic resin-based activated carbon spheres[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(25): 14391-14399.
- [101] ZHANG X C, REN G M, ZHANG C M, *et al.* Assisting Bi₂MoO₆ microspheres with phenolic resin-based ACSs as attractive tailor-made supporter for highly-efficient photocatalytic CO₂ reduction[J]. *Green Energy & Environment*, 2021, 6(5): 693-702.
- [102] YUAN Y P, RUAN L W, BARBER J, *et al.* Hetero-nanostructured suspended photocatalysts for solar-to-fuel conversion[J]. *Energy Environ Sci*, 2014, 7(12): 3934-3951.
- [103] LI K, PENG B, PENG T Y. Recent advances in heterogeneous photocatalytic CO₂ conversion to solar fuels[J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(11): 7485-7527.
- [104] JIANG J J, LI Y R, ZHANG F J, *et al.* Novel honeycomb-like Ni-MOF enhanced hierarchical Bi₂MoO₆ microspheres for high efficient photocatalytic CO₂ reduction[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2023, 156: 111271.
- [105] CHEN R J, WANG L, DING J, *et al.* Microwave-assisted construction of Bi₂MoO₆/g-C₃N₄ heterostructure for boosting photocatalytic CO₂ conversion[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 960: 170605.
- [106] LI D S, ZHU B C, SUN Z T, *et al.* Construction of UiO-66/Bi₄O₃Br₂ type-II heterojunction to boost charge transfer for promoting photocatalytic CO₂ reduction performance[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2021, 9: 804204.
- [107] SUN J M, LI X L, LI J M, *et al.* Fabrication of Bi₄O₃Br₂-decorated rod-like MOF-derived MoS₂ hierarchical heterostructures for boosting photocatalytic CO₂ reduction[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 653: 129940.
- [108] ZHOU Y P, JIAO W Y, XIE Y, *et al.* Enhanced photocatalytic CO₂-reduction activity to form CO and CH₄ on S-scheme heterostructured ZnFe₂O₄/Bi₂MoO₆ photocatalyst[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 608: 2213-2223.
- [109] REN G M, WEI Z X, LI Z Z, *et al.* Fabrication of S-scheme hollow TiO₂@Bi₂MoO₆ composite for efficiently photocatalytic CO₂ reduction[J]. *Materials Today Chemistry*, 2023, 27: 101260.
- [110] WANG Z L, CHENG B, ZHANG L Y, *et al.* S-scheme 2D/2D Bi₂MoO₆/BiOI van der Waals heterojunction for CO₂ photoreduction[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2022, 43(7): 1657-1666.
- [111] FENG H F, SUN Y T, XU Q Z, *et al.* Construction of NH₂-MIL-101(Fe)@Bi₂MoO₆ S-scheme heterojunction for efficient and selective photocatalytic CO₂ conversion to CO[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2023, 664: 119350.
- [112] TANG Q Y, TAO W, HU J Q, *et al.* Bi₂WO₆/C₃N₄ S-scheme heterojunction with a built-in electric field for photocatalytic CO₂ reduction[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2023, 6(18): 17130-17139.
- [113] LI Z L, XU J, AN Y R, *et al.* Development of direct Z-schemes 2D/2D Bi₂O₂CO₃/SrTiO₃ photocatalyst with interfacial interaction for photocatalytic CO₂ reduction[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 311: 123323.
- [114] JIA Y F, LI J J, LIU Z J, *et al.* Pt-GdCrO₃-Bi₂MoO₆ ternary heterojunction with high photocatalytic activities for CO₂ reduction and water purification[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 437: 135300.
- [115] HE W J, WEI Y C, XIONG J, *et al.* Variable valence Mo⁵⁺/Mo⁶⁺ ionic bridge in hollow spherical g-C₃N₄/Bi₂MoO₆ catalysts for promoting selective visible light-driven CO₂ photoreduction into CO[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, 80: 361-372.
- [116] ZHAO J Z, JI M X, CHEN H L, *et al.* Interfacial chemical bond modulated Bi₁₉S₂₇Br₃/g-C₃N₄ Z-scheme heterojunction for enhanced photocatalytic CO₂ conversion[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 307: 121162.
- [117] WANG X T, WANG Z Z, LI Y, *et al.* Efficient photocatalytic CO₂ conversion over 2D/2D Ni-doped CsPbBr₃/Bi₃O₄Br Z-scheme heterojunction: Critical role of Ni doping, boosted charge separation and mechanism study[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 319: 121895.
- [118] LI J D, WEI F, XIU Z Y, *et al.* Direct Z-scheme charge transfer of Bi₂WO₆/InVO₄ interface for efficient photocatalytic CO₂ reduction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446: 137129.
- [119] WANG M Y, ZENG S M, WOLDU A R, *et al.* BiVO₄/Bi₂S₃ Z-scheme heterojunction with MnO_x as a cocatalyst for efficient photocatalytic CO₂ conversion to methanol by pure water[J]. *Nano Energy*, 2022, 104: 107925.
- [120] NG B J, PUTRI L K, KONG X Y, *et al.* Z-scheme photocatalytic systems for solar water splitting[J]. *Advanced Science*, 2020, 7(7): 1903171.
- [121] SASAKI Y, NEMOTO H, SAITO K, *et al.* Solar water splitting using powdered photocatalysts driven by Z-schematic interparticle electron transfer without an electron mediator[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(40): 17536-17542.
- [122] ZHOU P, YU J G, JARONIEC M. All-solid-state Z-scheme photocatalytic systems[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(29): 4920-4935.
- [123] FU J W, XU Q L, LOW J X, *et al.* Ultrathin 2D/2D WO₃/g-C₃N₄ step-scheme H₂-production photocatalyst[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 243: 556-565.
- [124] SHEN R C, ZHANG L, LI N, *et al.* W—N bonds precisely boost Z-scheme interfacial charge transfer in g-C₃N₄/WO₃ heterojunctions for enhanced photocatalytic H₂ evolution[J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(16): 9994-10003.
- [125] ZHANG G Q, WANG Z Q, WU J H. Construction of a Z-scheme heterojunction for high-efficiency visible-light-driven photocatalytic CO₂ reduction[J]. *Nanoscale*, 2021, 13(8): 4359-4389.