

金属铋修饰的P25光催化产氢活性研究

李 敏, 田 凡*

武汉工程大学化学与环境工程学院, 绿色化工过程教育部重点实验室, 新型反应器与绿色化学工艺湖北省重点实验室, 湖北 武汉

Email: *lesite@live.cn

收稿日期: 2021年4月12日; 录用日期: 2021年5月7日; 发布日期: 2021年5月14日

摘 要

本文采用两步法制备得到不同质量比的Bi/P25 (商业TiO₂)复合纳米催化剂。所得复合光催化剂表现出明显优于P25的光催化产氢性能。其中, 质量分数为5 wt%的样品表现出最好的光催化活性。当牺牲剂为20 vol%的甲醇时, 其4小时的产氢速率可达460 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 是未修饰P25的8倍。光电性能测试结果表明, 金属Bi的引入能有效地提升载流子的迁移速率与光生电子和空穴的分离效率, 降低电子和空穴的复合能力, 从而提升光催化活性。此外, 在光催化过程中金属铋也可以作为光生电子受体, 为反应提供更多的析氢活性位点, 进而促进H₂的产生。

关键词

金属铋, P25, 光催化, 产氢

Metallic Bismuth Modified P25 for Photocatalytic Hydrogen Production

Min Li, Fan Tian*

Hubei Key Laboratory of Novel Reactor and Green Chemical Technology, Key Laboratory of Green Chemical, Engineering Process of Ministry of Education, School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan Hubei

Email: *lesite@live.cn

Received: Apr. 12th, 2021; accepted: May 7th, 2021; published: May 14th, 2021

Abstract

In this work, Bi/P25 (Commercial TiO₂) nanocomposites with different mass ratios of Bi were

*通讯作者。

prepared by two-step method. The obtained composites were used as photocatalyst for hydrogen evolution. With 20 vol% methanol as sacrifice reagent, Bi/P25 nanocomposites with mass ratio of 5 wt% can achieve $460 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ in 4 hours under simulated solar light illumination, which was 8 times higher than that of unmodified P25. The photoelectric performance test indicated that the introduction of metallic Bi can effectively improve the mobility and separation rate of the photo-generated carriers. In addition, metallic bismuth can act as photoelectron acceptor in the reaction system and provide more active sites for hydrogen evolution, thus promoting the production of H_2 .

Keywords

Metallic Bismuth, P25, Photocatalysis, Hydrogen production

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着工业的不断发展,大规模的化石能源的利用使得能源枯竭与环境污染问题日益严重,开发洁净的新能源成为大势所趋。 H_2 作为一种可再生的清洁能源,若用氢能源代替传统的化石燃料可以有效地缓解环境问题与能源危机[1] [2]。自1972年Honda和Fujishima首次开展半导体光解水产氢研究以来,半导体光催化产氢技术已引起人们的广泛关注[3] [4] [5]。其中, TiO_2 因其无毒无害、成本低廉以及较强的耐光腐蚀性能等优点被认为是最有前途的光催化剂之一[6]。然而, TiO_2 对光的利用率较低且光生电子和空穴复合效率快,因此,极大地限制了 H_2 的生成[7]。为了克服这一缺点,人们做了许多尝试,包括构筑异质结[8]、元素掺杂[9]、表面修饰[10]、形貌调控等[11]。其中,表面修饰通过在半导体材料表面引入助催化剂,不仅能够加速电子与空穴的分离,还能够作为活性位点参与催化反应,因此,被认为是一种极具潜力的、提升光催化活性的方法。例如,在 TiO_2 表面负载 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 助催化剂可以有效地降低载流子的复合效率,提升光生电子和空穴的迁移率,实现高产氢效率[12]。目前用于光催化产氢的助催化剂种类繁多,可大致分为三类:金属助催化剂、金属化合物助催化剂(硫化物、氧化物、氢氧化物等)以及碳基助催化剂。金属助催化剂又包含贵金属和非贵金属助催化剂[13]。早期关于贵金属Au、Ag、Pt等助催化剂的研究较多,但由于它们价格昂贵并且十分稀少,严重限制了其实际应用[14] [15]。因此,人们把目光逐渐转移到低成本,高产氢活性的非贵金属催化剂上[16]。其中,单质铋具有半金属特性,同时还具有一定的表面等离子体效应,是一种优秀的电子捕获剂。其作为助催化剂,能有效地提升载流子的迁移率,加速光生电子和空穴的分离[17]。例如,Wei等人[18]通过溶剂热法制备了Bi/g- C_3N_4 纳米催化剂,并将其用于抗生素废水的转化。Lv等人[19]制备出Bi- $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{CdS}$ -DETA复合材料,实现了高的产氢活性($7.37 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$)和稳定性。然而,关于金属铋修饰的 TiO_2 在光催化产氢上的报道寥寥无几,且其产氢活性机制也有待探究[20]。

基于此,本文以单质铋为助催化剂,将其与商业 TiO_2 (P25)结合,以实现其光催化产氢活性提升。首先通过溶剂热法制备出铋纳米球,然后采用简单的旋蒸方法,获得Bi/P25复合纳米催化剂。所得材料的活性评价结果显示,Bi的负载能够显著提升材料的光催化产氢活性。其中5%的负载量表现出最好的光催化产氢活性,4小时光照条件下产氢活性可达 $460 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,是P25的8倍。进一步结合光电性能测试探讨活性增强原因。

2. 实验部分

2.1. 实验试剂

五水硝酸铋($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、抗坏血酸(AA)、铁氰化钾($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)和亚铁氰化钾($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)购自上海阿拉丁试剂有限公司。甲醇(CH_3OH)、异丙醇($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$)、乙二醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$)、甘油($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$)、硫化钠(Na_2S)、硫酸钠(Na_2SO_4)、三乙醇胺($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3$)、氯化钾(KCl)和硝酸(HNO_3)均采购于上海国药集团化学试剂有限公司。商业 TiO_2 (P25)购于德国德固赛公司。以上所有试剂均为分析纯, 无需其他处理直接使用。

2.2. 样品的制备

铋纳米球的制备: 参考文献合成方法[21]。首先称取 0.364 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 于烧杯中, 向其中加入 10 mL 1 mol/L 的稀 HNO_3 和 50 mL 的乙二醇, 超声至溶液呈无色透明状。将溶液转移至 100 mL 的反应釜中, 在 150°C 下反应 12 小时。反应结束后, 取出反应釜, 冷却至室温。将反应产物倒至离心管中, 离心收集固体。所得固体经水洗, 醇洗共 5 次后, 放于 40°C 真空干燥箱中烘干备用。

Bi/P25 复合纳米材料的制备: 取 0.2 g 的 P25 以及一定质量的上述所得铋纳米球样品(如表 1 所示), 将其分散在 25 mL 的异丙醇中, 在氮气氛围下常温搅拌两小时。随后, 将混合液进行旋蒸除去溶剂。所得固体研磨备用。

Table 1. The content of bismuth nanospheres in the sample

表 1. 样品中铋纳米球的含量

铋纳米球用量	投料比% (Bi:P25)	样品编号
2 mg	1	BP-1 wt%
6 mg	3	BP-3 wt%
10 mg	5	BP-5 wt%
14 mg	7	BP-7 wt%
18 mg	9	BP-9 wt%

2.3. 样品的表征

X 射线粉末衍射测试(XRD)采用德国布鲁克公司 Bruker D8 Advance 的 X 射线衍射仪测定, 铜靶 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)作为 X 射线放射源, 扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$ 。紫外可见漫反射光谱(DRS)采用 Hitachi UH4150 固体紫外漫反射仪测试。荧光光谱(PL)采用 Hitachi F4600 荧光分光光度计测定。

2.4. 光催化产氢性能评价

光催化产氢活性评价使用北京中教金源 CEL-SPH2N 在线系统进行。具体操作为: 首先向玻璃反应器(顶部为石英盖)中加入 0.01 g 的催化剂和 50 mL 20 vol% 甲醇水溶液, 超声至分散均匀。随后将反应器与测试体系相连, 打开真空泵, 将反应器抽至真空, 使整个体系达到密闭无氧状态。并且通过冷凝循环装置使反应体系的温度维持在 10°C 。采用气相色谱检测光催化过程中产生的 H_2 , 每 0.5 小时取一次样, 并对反应产生的 H_2 进行定量分析。

2.5. 光电性能测试

样品的光电化学与电化学测定结果使用上海辰华 CHI 760E 型电化学工作站采集。测试过程采用标准的三电极体系, Pt 丝为对电极(RE), 饱和甘汞电极为参比电极(SCE), 负载材料的电极为工作电极(WE)。

光电性能测试使用负载样品的导电玻璃为工作电极, 具体制样过程为: 首先, 向试剂管中加入 0.01 g 催化剂、1 mL 去离子水和 10 μ L Nafion, 超声 1 h, 制备得到均匀膜溶液。随后, 取 80 μ L 膜溶液于处理好的导电玻璃(1 cm $\times$ 1 cm)上, 风干后作为工作电极。以 0.2 M 硫酸钠为电解液, 采用 50 W 的氙灯为光源, 测试样品的光电流响应。电化学阻抗测试则是以 25 mmol/L 亚铁氰化钾/铁氰化钾混合溶液和 0.1 mol/L 的 KCl 为电解液, 滴有 8 μ L 膜溶液的玻碳电极为工作电极。设置扫描频率为 0.1~100,000 Hz, 振幅为 0.005 V, 测试样品的导电性能。

3. 结果与讨论

3.1. 样品的组成

图 1 为不同质量比的 Bi/P25 复合材料和 P25 的 X 射线粉末衍射图谱。从图中可以看出, 商业 P25 为两种不同的晶型的 TiO_2 的混合物, 分别为金红石型(ICSD 01-076-0318)和锐钛矿型(ICSD 00-004-0477)。将单质铋与 P25 进行复合后, 样品的主峰未发生明显变化, 但在 $27^\circ\sim 28^\circ$ 和 $39^\circ\sim 40^\circ$ 范围内可以观察到明显归属于单质铋的衍射峰出现, 并且该峰随着 Bi 的含量增加而增强, 说明单质铋成功负载到 P25 上。

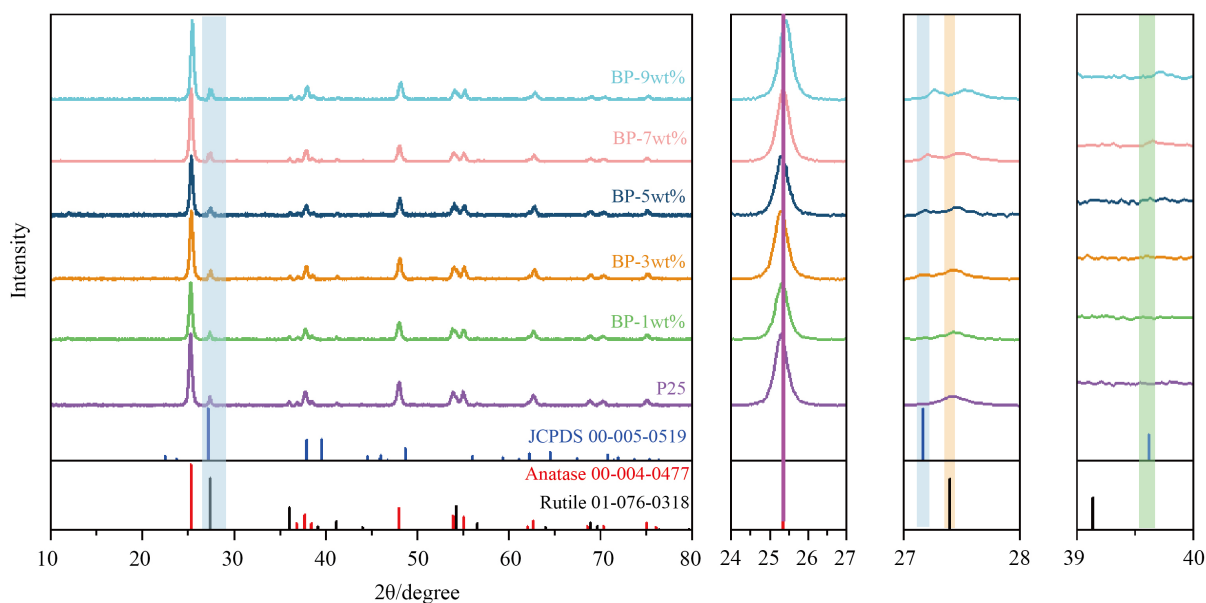


Figure 1. XRD patterns of Bi/P25 nanocomposite catalysts with different mass ratios and P25

图 1. 不同质量比的 Bi/P25 复合纳米催化剂和 P25 的 XRD 图谱

3.2. 光催化产氢性能研究

查阅文献发现, 牺牲剂的种类以及催化剂的投入量对光催化产氢活性有较大影响。因此, 分别选取体积比为 20 vol% 的甲醇、甘油、三乙醇胺的水溶液以及 0.1 mol/L 的硫化钠和抗坏血酸为牺牲剂, 探究牺牲剂对产氢活性的影响。实验结果如图 2(a), 图 2(b)所示, 当牺牲剂为抗坏血酸时, 经过 4 小时的光照, 无明显氢气被检测到; 当牺牲剂为硫化钠时, 样品的产氢活性较低; 而牺牲剂为甲醇、甘油和三乙醇胺的水溶液时, 样品的产氢速率随着时间的增加而增加, 其中 20 vol% 的甲醇水溶液的产氢速率最高。这表明在该反应体系中, 甲醇作为牺牲剂能有效的与空穴反应, 促进析氢反应的进行。图 2(c), 图 2(d) 为催化剂的投入量对光催化产氢活性的影响。控制其他条件不变, 改变催化剂的投入量为 5、10、20 和 30 mg, 探究与氢气产量随光照时间的变化曲线。从图中可以看出, 当催化剂加入量为 5 mg 时, 样品的

产氢速率最低, 约为 $152 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$; 当催化剂的投入量为 10 mg 和 20 mg 时, 样品的产氢速率十分接近, 约为 5 mg 样品的 2.5 倍。继续增加催化剂的量, 样品的产氢速率并未呈现倍数增长。因此, 选取 10 mg 为催化剂的最优投入量。

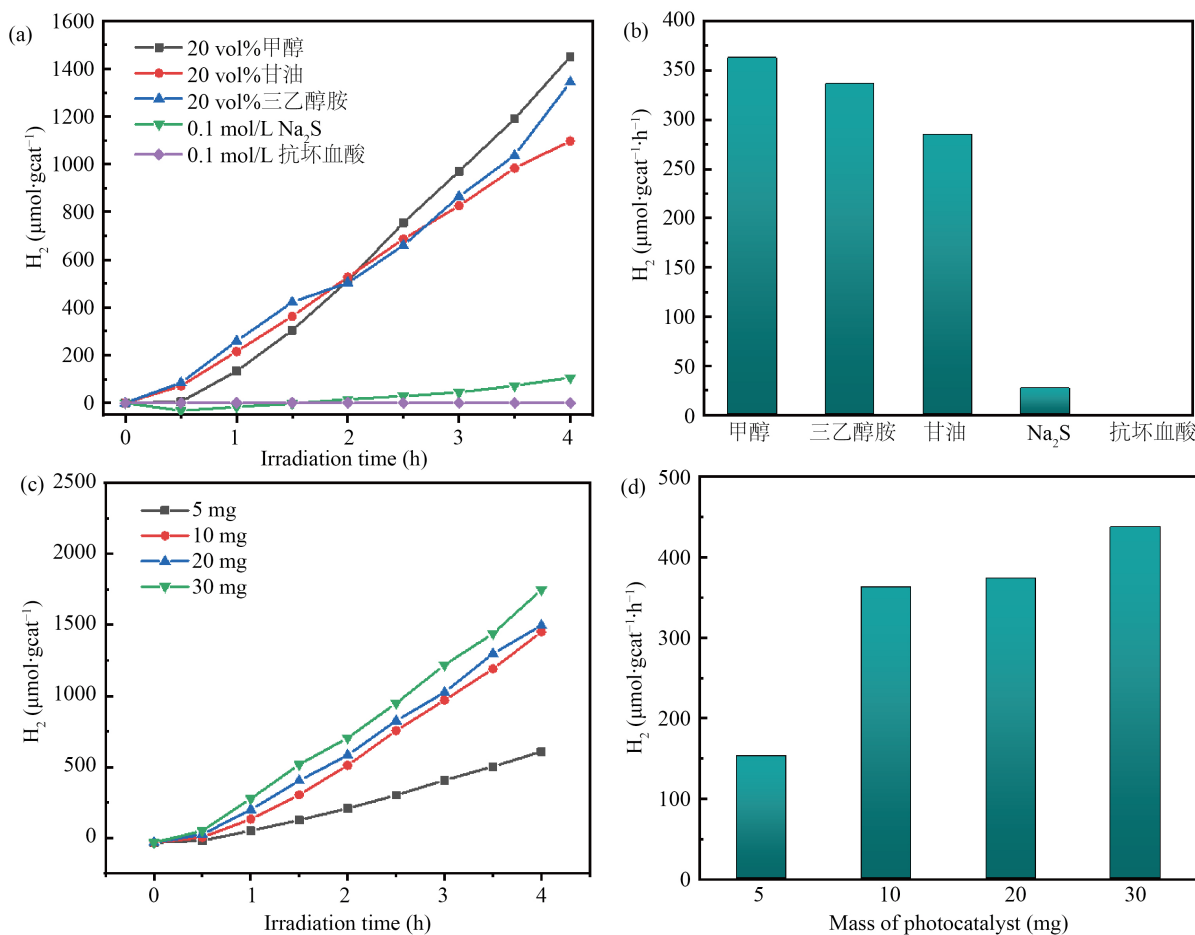


Figure 2. The hydrogen production of BP-5wt% after 4 hours of reaction when the dosage of catalyst was 10 mg, the type of sacrificial agent was changed (a) (b), when the sacrificial agent was 20 vol% methanol aqueous solution, the dosage of catalyst was changed (c) (d)

图 2. BP-5wt% 样品光照 4 小时后的产氢量: (a), (b) 催化剂用量为 10 mg 时, 改变牺牲剂的种类; (c), (d) 牺牲剂为 20 vol% 的甲醇水溶液时, 改变催化剂的用量

基于以上结果, 最终选择催化剂的投入量为 10 mg, 牺牲剂为 20 vol% 的甲醇水溶液, 测试不同质量比的 Bi/P25 纳米催化剂的光催化产氢活性, 实验结果如图 3 所示。纯 P25 在 4 小时的全光照射后, 产氢量仅为 $75 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。将金属铋与 P25 结合后, 样品的光催化产氢量明显增加, 且产氢速率随着质量比的增加呈现先增加后减少的趋势。其中, 质量比为 5 wt% 的 Bi/P25 样品活性最好, 4 小时的催化反应活性可达 $460 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 是未修饰商业 P25 ($60 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) 的 8 倍。这表明, 在 P25 上引入金属 Bi 助催化剂, 能显著提升材料的光催化产氢活性。图 4 为 BP-5wt% 样品的循环性能测试。从图中可以看出, 经过 16 小时的光照后, 样品光催化产氢性能有所下降, 造成这种现象的原因可能为反应体系中的牺牲剂随着光照时间的延长逐渐减少, 参与空穴消耗的光生电子逐渐增加, 因而实际用于产氢的光生电子逐渐减少, 进而使样品的产氢活性降低。

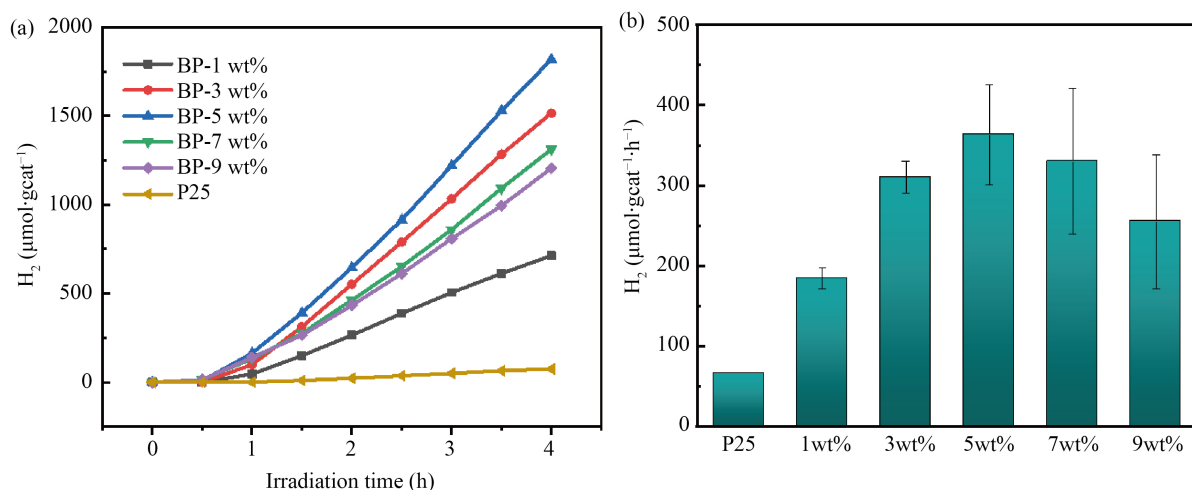


Figure 3. Photocatalytic hydrogen production activity of Bi/P25 catalysts with different mass ratios

图 3. 不同质量比的 Bi/P25 催化剂光催化产氢活性图

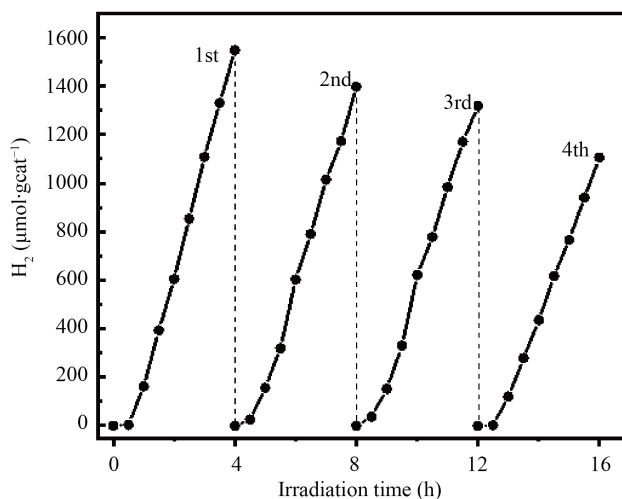


Figure 4. The cycling performance of Bi/P25 sample by mass ratio of 5wt%

图 4. 质量比 5wt% 的 Bi/P25 样品的循环性能

3.3. 光催化产氢活性增强原因

为了探究 BP-5wt%样品活性增强原因, 对该样品进行了一系列光电性能测试。图 5(a)为样品的光电流响应曲线, 其中电流密度越高表明光生电子与空穴的分离效应越高。BP-5wt%样品的光电流密度明显大于商业 P25, 这表明金属铋修饰的 P25 复合纳米材料具有更好的光生电子与空穴分离效率, 利于光催化产氢反应的发生。图 5(b)为样品的电化学阻抗图, 从图中可以看出, 相比于商业 P25, BP-5wt%样品具有更小的阻抗值, 这表明单质铋的负载有利于样品内部载流子迁移。荧光光谱反应的是光生电子与空穴的复合能力, 荧光强度越强表明光生载流子越易复合, 荧光强度越弱表明载流子的复合能力较弱。图 5(c)为样品的荧光光谱图, 可以发现, 商业 P25 的荧光强度较强而 BP-5wt%样品的荧光强度明显降低。因此, 通过构筑 Bi/P25 复合纳米催化剂, 能够显著的提高材料内光生电子与空穴的分离效率, 使更多的光生载流子迁移到材料表面参与光催化反应。

此外, 紫外可见漫反射光谱可以反应材料的光响应范围, 并通过 Kubelka-Munk 公式 $(ah\nu)^{1/2} = A(h\nu - E_g)$ 能计算出样品的禁带宽度。图 6(a)为样品的固体紫外图谱, 从图中可以看出, 金属铋修饰后的 P25 样品吸光度显著提升, 表明样品对可见光的利用率有所提升。图 6(b)为 BP-1 wt%~BP-9wt%样品的带隙值, 分别对应为 2.999、2.930、2.890、2.960 和 2.908 eV, 其中 BP-5wt%样品的带隙最小, 对应的该样品光催化产氢活性最好。

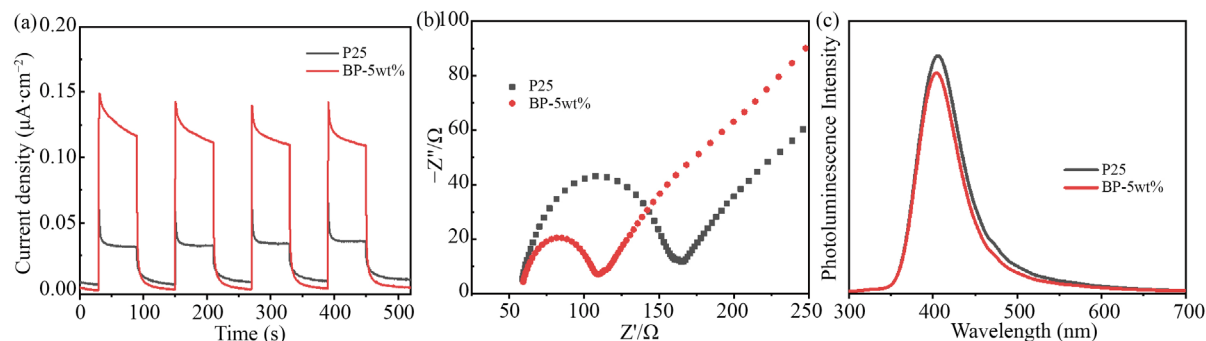


Figure 5. Photocurrent curves (a), electrochemical impedance (b) and fluorescence spectra (c) of the samples

图 5. 样品的光电流曲线(a)、电化学阻抗图(b)和荧光光谱图(c)

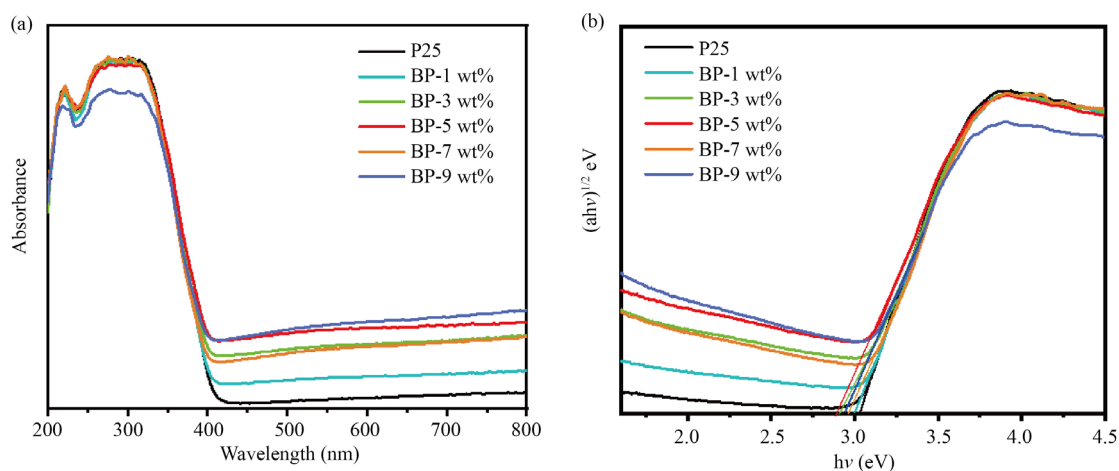


Figure 6. The DRS spectra of samples

图 6. 样品的紫外可见漫反射光谱

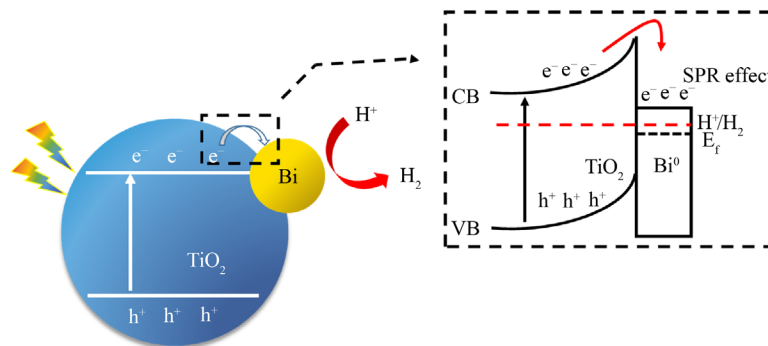


Figure 7. Photocatalytic hydrogen production mechanism of metallic bismuth modified P25 composites

图 7. 金属铋修饰的 P25 复合材料的光催化产氢活性机制

基于以上实验结果, 提出了一种金属 Bi 作为高效电子助催化剂产氢机制, 如图 7 所示。首先在光的照射下, TiO_2 吸收能量大于等于能带能量的光, 电子从价带 VB 激发到导带 CB, 产生电子空穴对。随后电子通过肖特基势垒快速迁移到金属铋表面将 H^+ 离子还原成 H_2 , 与此同时, 牺牲剂与空穴的反应速度比与水的反应速度快, 导致电子不断累积, 进而发生光催化还原过程。

4. 结论

本工作首先通过溶剂热法制备出单质铋纳米催化剂, 随后采用简单的搅拌旋蒸的方法将单质铋与商业 P25 进行复合, 得到一系列不同质量比的 Bi/P25 复合纳米材料。并且对反应体系中催化剂的用量和牺牲剂的种类进行优化。光催化产氢活性结果表明, 金属铋修饰的 P25 纳米材料的光催化产氢性能明显高于未修饰的 P25。其中, 当催化剂投入量为 0.01 g, 牺牲剂为 20 vol% 的甲醇水溶液时, BP-5wt% 样品的产氢活性最好。结合光电性能测试发现, 金属铋的引入能有效提升载流子的迁移率, 降低光生电子和空穴的复合效率。金属铋与 P25 之间形成的肖特基势垒有利于电子的转移, 使析氢半反应在金属铋表面更易发生, 从而提升了 P25 的光催化产氢活性。

参考文献

- [1] Chen, X.B., Shen, S.H., Guo, L.J. and Mao, S.S. (2010) Semiconductor-Based Photocatalytic Hydrogen Generation. *Chemical Reviews*, **110**, 6503-6570. <https://doi.org/10.1021/cr1001645>
- [2] Tahir, M., Tasleem, S. and Tahir, B. (2020) Recent Development in Band Engineering of Binary Semiconductor Materials for Solar Driven Photocatalytic Hydrogen Production. *International Journal of Hydrogen Energy*, **45**, 15985-16038. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.071>
- [3] Maeda, K. (2011) Photocatalytic Water Splitting using Semiconductor Particles: History and Recent Developments. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **12**, 237-268. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2011.07.001>
- [4] Wang, Q. and Domen, K. (2020) Particulate Photocatalysts for Light-driven Water Splitting: Mechanisms, Challenges, and Design Strategies. *Chemical Reviews*, **120**, 919-985. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00201>
- [5] Fujishima, A. and Honda, K. (1972) Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, **238**, 37-38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
- [6] Kumaravel, V., Mathew, S., Bartlett, J. and Pillai, S.C. (2019) Photocatalytic Hydrogen Production Using Metal Doped TiO_2 : A Review of Recent Advances. *Applied Catalysis B: Environmental*, **244**, 1021-1064. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.11.080>
- [7] Sajjan, C.P., Wageh, S., Al-Ghamdi, A.A., Yu, J. and Cao, S. (2015) TiO_2 Nanosheets with Exposed {001} Facets for Photocatalytic Applications. *Nano Research*, **9**, 3-27. <https://doi.org/10.1007/s12274-015-0919-3>
- [8] David, S., Mahadik, M.A., Chung, H.S., Ryu, J.H. and Jang, J.S. (2017) Facile Hydrothermally Synthesized a Novel CdS Nanoflower/Rutile- TiO_2 Nanorod Heterojunction Photoanode Used for Photoelectrocatalytic Hydrogen Generation. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **5**, 7537-7548. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00558>
- [9] Peng, Y.-P., Chen, H. and Huang, C.P. (2017) The Synergistic Effect of Photoelectrochemical (PEC) Reactions Exemplified by Concurrent Perfluorooctanoic Acid (PFOA) Degradation and Hydrogen Generation over Carbon and Nitrogen Codoped TiO_2 Nanotube Arrays (C-N-TNTAs) Photoelectrode. *Applied Catalysis B: Environmental*, **209**, 437-446. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.02.084>
- [10] Wang, P., Lu, Y., Wang, X. and Yu, H. (2017) Co-Modification of Amorphous-Ti(IV) Hole Cocatalyst and $\text{Ni}(\text{OH})_2$ Electron Cocatalyst for Enhanced Photocatalytic H_2 -Production Performance of TiO_2 . *Applied Surface Science*, **391**, 259-266. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.06.108>
- [11] Yan, B., Zhou, J., Liang, X., Song, K. and Su, X. (2017) Facile Synthesis of Flake-Like TiO_2/C Nano-Composites for Photocatalytic H_2 Evolution under Visible-Light Irradiation. *Applied Surface Science*, **392**, 889-896. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.117>
- [12] He, Z., Fu, J., Cheng, B., Yu, J. and Cao, S. (2017) $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ Clusters: Novel Noble-Metal-Free Cocatalysts for Efficient Photocatalytic Hydrogen Production from Water Splitting. *Applied Catalysis B: Environmental*, **205**, 104-111. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.12.031>
- [13] Ran, J., Zhang, J., Yu, J., Jaroniec, M. and Qiao, S.Z. (2014) Earth-Abundant Cocatalysts for Semiconductor-Based

- Photocatalytic Water Splitting. *Chemical Society Reviews*, **43**, 7787-7812. <https://doi.org/10.1039/C3CS60425J>
- [14] N., Z.H., Chen, W.T., Chan, A., Jovic, V., Ina, T., Idriss, H., *et al.* (2015) The Roles of Metal Co-Catalysts and Reaction Media in Photocatalytic Hydrogen Production: Performance Evaluation of M/TiO₂ Photocatalysts (M = Pd, Pt, Au) in Different Alcohol-Water Mixtures. *Journal of Catalysis*, **329**, 355-367. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.06.005>
- [15] Sharma, S., Kumar, D. and Khare, N. (2019) Plasmonic Ag Nanoparticles Decorated Bi₂S₃ Nanorods and Nanoflowers: Their Comparative Assessment for Photoelectrochemical Water Splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*, **44**, 3538-3552. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.238>
- [16] Police, A.K.R., Vattikuti, S.V.P., Mandari, K.K., Chennaiahgari, M., Phanikrishna Sharma, M.V., Valluri, D.K., *et al.* (2018) Bismuth Oxide Cocatalyst and Copper Oxide Sensitizer in Cu₂O/TiO₂/Bi₂O₃ Ternary Photocatalyst for Efficient Hydrogen Production under Solar Light Irradiation. *Ceramics International*, **44**, 11783-11791. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.262>
- [17] Zhou, C., Jiang, C., Wang, R., Chen, J. and Wang, G. (2020) SPR-Effect Enhanced Semimetallic Bi⁰/p-BiOI/n-CdS Photocatalyst with Spatially Isolated Active Sites and Improved Carrier Transfer Kinetics for H₂ Evolution. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **59**, 8183-8194. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c00483>
- [18] Wei, Z., Liu, J., Fang, W., Guo, W., Zhu, Y., Xu, M., *et al.* (2019) Photocatalytic Hydrogen Energy Evolution from Antibiotic Wastewater via Metallic bi Nanosphere Doped g-C₃N₄: Performances and Mechanisms. *Catalysis Science & Technology*, **9**, 5279-5291. <https://doi.org/10.1039/C9CY01375J>
- [19] Lv, J., Zhang, J., Liu, J., Li, Z., Dai, K. and Liang, C. (2017) Bi SPR-Promoted Z-Scheme Bi₂MoO₆/CdS-Diethylenetriamine Composite with Effectively Enhanced Visible Light Photocatalytic Hydrogen Evolution Activity and Stability. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **6**, 696-706. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03032>
- [20] Gao, D.D., Yu, H.G. and Xu, Y. (2018) Direct Photoinduced Synthesis and High H₂-Evolution Performance of Bi-Modified TiO₂ Photocatalyst in a Bi(III)-EG Complex System. *Applied Surface Science*, **462**, 623-632. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.061>
- [21] Qin, F., Li, G., Lu, Z., Lu, Z., Sun, H. and Chen, R. (2012) Large-Scale Synthesis of Bismuth Hollow Nanospheres for Highly Efficient Cr(VI) Removal. *Dalton Transactions*, **41** 11263-11266. <https://doi.org/10.1039/c2dt31021j>