

铋基半导体光催化性能提升策略研究进展及其应用

饶 维¹, 刘 晨²

¹湖南石油化工职业技术学院石化材料学院, 湖南 岳阳

²湖南长炼新材料科技股份有限公司, 湖南 岳阳

收稿日期: 2025年11月9日; 录用日期: 2025年12月16日; 发布日期: 2025年12月25日

摘 要

利用太阳能驱动的光催化技术, 为应对全球性的环境污染与能源危机问题提供了一条极具前景的绿色路径。在众多光催化材料中, 铋(Bi)基半导体因其优异的可见光吸收能力、独特的电子能带结构、环境友好及成本低廉等优势, 已成为光催化研究领域的前沿热点。本文首先阐述了光催化的基本原理及其效率制约因素。在此基础上, 系统综述了以铜酸铋(Bi_2CuO_4)、钒酸铋(BiVO_4)和钼酸铋(Bi_2MoO_6)为代表的三种典型铋基复合氧化物的晶体结构、电子特性及其作为光催化剂的内在优势与局限。为突破其本征性能瓶颈, 本文重点归纳并评述了当前主流的性能提升策略, 包括离子掺杂、异质结构建和表面形貌调控。文中特别对比分析了不同改性策略在实际应用中的效果差异及其内在原因, 并结合最新研究实例剖析了这些策略在促进电荷分离、拓宽光谱响应及加速表面反应动力学方面的作用机制。最后, 本文概述了这些铋基材料在环境修复和太阳能燃料生产两大领域的应用进展, 并对该领域面临的核心挑战, 如Bi 6s-0 2p轨道杂化调控等深层次科学问题进行了展望, 旨在为设计与开发新一代高性能铋基光催化剂提供理论参考与思路启迪。

关键词

铋基复合氧化物, 光催化, 电荷分离, 异质结, 可见光响应, 环境修复

Research Progress on Performance Enhancement Strategies of Bismuth-Based Photocatalysts and Their Applications

Wei Rao¹, Chen Liu²

¹School of Petrochemical Materials, Hunan Petrochemical Vocational Technology College, Yueyang Hunan

²Hunan Changlian New Material Technology Co., Ltd., Yueyang Hunan

Received: November 9, 2025; accepted: December 16, 2025; published: December 25, 2025

文章引用: 饶维, 刘晨. 铋基半导体光催化性能提升策略研究进展及其应用[J]. 材料科学, 2025, 15(12): 2245-2256.

DOI: 10.12677/ms.2025.1512239

Abstract

Photocatalysis driven by solar energy offers a highly promising green pathway for addressing global environmental pollution and the energy crisis. Among the numerous photocatalytic materials, bismuth (Bi)-based semiconductors have emerged as a research hotspot in the field of photocatalysis owing to their excellent visible-light absorption, unique electronic band structure, environmental friendliness, and low cost. This review first elaborates on the fundamental principles of photocatalysis and the factors that limit its efficiency. On this basis, it systematically reviews the crystal structures, electronic properties, and inherent advantages and limitations of three typical bismuth-based composite oxides—copper bismuthate (Bi_2CuO_4), bismuth vanadate (BiVO_4), and bismuth molybdate (Bi_2MoO_6)—as photocatalysts. To overcome these intrinsic performance bottlenecks, this review focuses on summarizing and commenting on mainstream performance enhancement strategies, including ion doping, heterojunction construction, and surface morphology control. This review compares and analyzes the differences in the effects and intrinsic reasons of different modification strategies in practical applications and the mechanism of these strategies in promoting charge separation, broadening spectral response, and accelerating surface reaction kinetics in combination with the latest research examples. Finally, this paper summarizes the application progress of these bismuth-based materials in the two major fields of environmental remediation and solar fuel production, and looks forward to the core challenges faced in this field, such as the deep-seated scientific issues, such as the hybridization regulation of Bi 6s-O 2p orbitals, aiming to provide theoretical references and inspiration for the design and development of a new generation of high-performance bismuth-based photocatalysts.

Keywords

Bismuth-Based Composite Oxides, Photocatalysis, Charge Separation, Heterojunction, Visible-Light Response, Environmental Remediation

Copyright © 2025 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

高效利用太阳能以缓解日益严峻的能源危机与环境问题,是全球可持续发展的核心议题。自1972年Fujishima和Honda开创性地报道了 TiO_2 电极上的光电化学分解水现象,半导体光催化技术作为一种能直接将太阳能转化为化学能的绿色策略,便引发了科学界的广泛关注,并在污染物降解、水分解制氢及 CO_2 还原等领域展现出巨大潜力[1]。然而,以 TiO_2 为代表的传统宽带半导体仅能利用太阳光谱中占比极少的紫外光,这极大地限制了其能量转换效率[2]。因此,开发在可见光区具有高效响应的新型光催化剂成为该领域的研究焦点。

在此背景下,铋(Bi)基半导体材料因其通常较窄的带隙、优异的可见光吸收能力、环境友好及地壳储量丰富等综合优势,在众多候选材料中脱颖而出。铋元素的价电子构型为 $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$,在复合物中通常以 Bi^{3+} 形式存在。其独特的电子结构,特别是Bi 6s孤对电子的存在,可能导致价带顶由O 2p轨道与Bi 6s轨道杂化形成[3]。这种杂化效应不仅有助于降低材料的带隙宽度,还能促进光生空穴的迁移,从而赋予铋基材料优异的光催化潜能。

特别是对于铋基双金属或多金属氧化物,其灵活可变的晶体结构、多样化的元素组成以及由此带来

的丰富原子配位环境与复杂的电子能带结构, 为高性能催化剂的理性设计提供了广阔的平台[4]。通过晶相工程、微观形貌调控和能带剪裁等策略, 研究者能够对其催化活性位点与载流子行为进行有效调控[5]。在众多铋基复合氧化物中, Bi_2CuO_4 、 BiVO_4 、 Bi_2MoO_6 因其显著的可见光吸收特性、适宜的能带位置以及良好的化学稳定性, 已成为光催化领域持续研究的热点[6]。

2. 光催化基本原理

半导体光催化过程可概括为三个连续步骤(如图 1 所示)[7]: 1) 光吸收与载流子激发: 当入射光子能量大于或等于半导体的禁带宽度(E_g)时, 价带(VB)上的电子吸收光子能量被激发, 跃迁至导带(CB), 形成光生电子(e^-); 同时, 在价带上留下一个带正电的空穴(h^+)。2) 电荷分离与迁移: 新生的电子 - 空穴对在复合之前, 需在内建电场或浓度梯度的驱动下有效分离, 并分别迁移至催化剂的表面。3) 表面氧化还原反应: 迁移至表面的 e^- 和 h^+ 作为强还原剂和强氧化剂, 与吸附在催化剂表面的反应物(如 O_2 、 H_2O 或污染物)发生反应。通常, e^- 将 O_2 还原为超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$), 而 h^+ 则能直接氧化污染物或将 $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ 氧化为具有更强氧化能力的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)。这些高活性自由基能将大部分有机污染物无选择性地降解为 CO_2 、 H_2O 等无害小分子。其核心反应过程可简化如下(1)~(4):

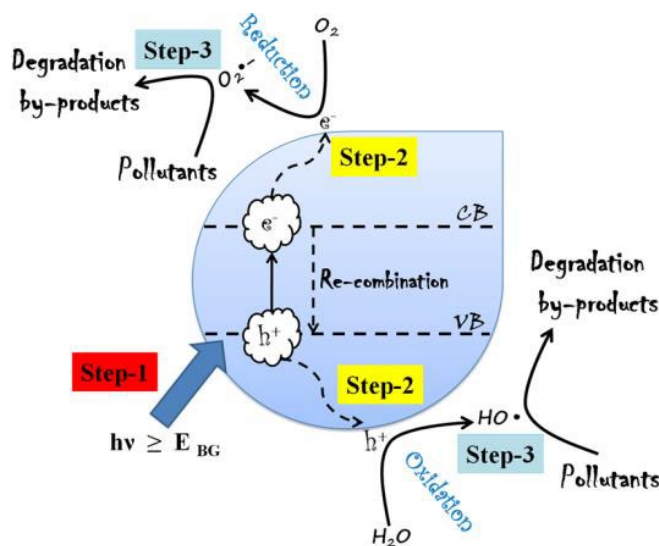
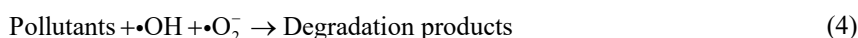
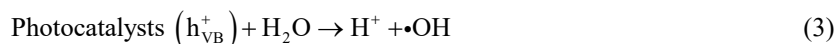


Figure 1. Schematic diagram of photoactivation of semiconductor and generation of electron-hole pairs [7]

图 1 半导体的光活化和电子 - 空穴对的产生示意图[7]

3. 典型的铋系光催化材料体系

3.1. 铜酸铋(Bi_2CuO_4)

Bi_2CuO_4 属于四方晶系(空间群 P4/ncc), 其晶体结构由沿 c 轴排列的 CuO_4 方形平面单元构成, 这些

单元通过 BiO_8 多面体相互连接(图 2(a))。电子结构分析表明, 其价带顶主要由 $\text{Cu } 3d$ 和 $\text{O } 2p$ 轨道杂化构成, 而 $\text{Bi } 6s$ 轨道对费米能级以下的价带态亦有贡献。 Bi_2CuO_4 是一种典型的 p 型半导体, 其带隙值约为 $1.3\sim 1.8 \text{ eV}$, 这赋予了它从可见光到近红外区域($<800 \text{ nm}$)的宽光谱吸收能力[8]。加之其优良的化学与热稳定性、环境友好及低成本等优点, 该材料在降解抗生素、染料以及作为光电阴极用于光电化学产氢等方面显示出巨大潜力[9]。

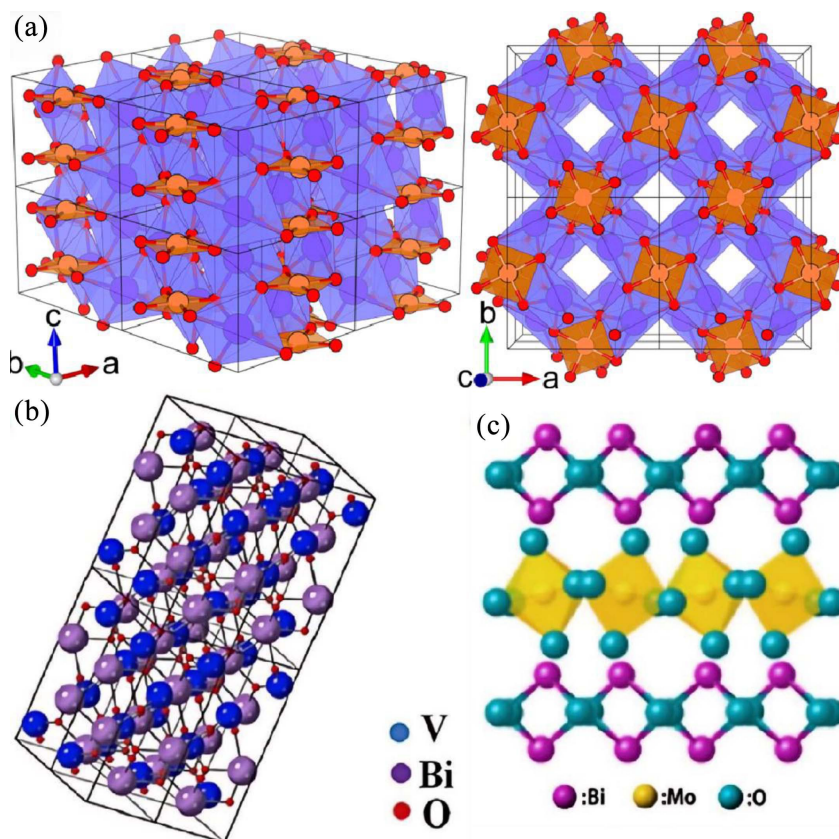


Figure 2. Schematic diagram of the crystal structure of a typical bismuth-based photocatalyst: (a) Bi_2CuO_4 shows the connection between CuO_4 planar units and BiO_8 polyhedrons [8]; (b) Twisted structure of monoclinic BiVO_4 [10]; (c) Layered Aurivillius structure of $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$, clearly demonstrating the alternating stacking of $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ layers and perovskite layers [10]

图 2. 典型铋基光催化剂的晶体结构示意图: (a) Bi_2CuO_4 显示出 CuO_4 平面单元与 BiO_8 多面体的连接[8]; (b) 单斜相 BiVO_4 的扭曲结构[10]; (c) $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ 的层状 Aurivillius 结构, 清晰展示了 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 层与钙钛矿层的交替堆叠[10]

3.2. 钒酸铋(BiVO_4)

BiVO_4 是一种无毒、廉价且稳定的 n 型半导体材料(图 2(b))。它主要存在三种晶相: 单斜白钨矿相、四方白钨矿相和四方锆石相。其中, 单斜白钨矿相 BiVO_4 表现出最优异的光催化活性。这归因于其扭曲的晶体结构—— VO_4 四面体和 BiO_8 多面体的畸变, 这种畸变源于 Bi^{3+} $6s^2$ 孤对电子与 $\text{O } 2p$ 轨道的杂化, 增强了价带的离域性, 从而提高了光生载流子的迁移率并抑制了复合[10]。单斜 BiVO_4 的带隙宽度约为 2.4 eV , 使其能够有效利用可见光。相比之下, 四方相 BiVO_4 的带隙较宽(2.9 eV) [11]。凭借优异的光催化活性和适宜的价带位置(氧化能力强), 单斜 BiVO_4 已被广泛应用于多种有机污染物的光降解和作为光阳极用于光电化学水氧化产氧[12]。

3.3. 钼酸铋(Bi₂MoO₆)

与 BiVO₄ 相比，Bi₂MoO₆ 的层状结构虽有利于电荷分离，但其更宽的带隙限制了其光谱利用范围。钼酸铋家族根据 Bi/Mo 化学计量比的不同，主要包括 α -Bi₂Mo₃O₁₂、 β -Bi₂Mo₂O₉ 和 γ -Bi₂MoO₆ 三种晶相。这三种晶相的电子结构存在显著差异， γ -Bi₂MoO₆ 的价带顶由 O 2p 轨道与 Bi 6s 轨道强烈杂化形成，而另两种晶相的 Bi 6s 轨道贡献较弱或几乎没有[13]。 γ -Bi₂MoO₆ 属于 Aurivillius 相钙钛矿结构，其层状结构由 [Bi₂O₂]²⁺ 层和 [MoO₄]²⁻ 钙钛矿层交替堆叠而成(图 2(c))。[Bi₂O₂]²⁺ 层中高度极化的 Bi³⁺ 离子促成了 Bi 6s-O 2p 的强杂化，这不仅导致价带顶显著上移，形成了更窄的带隙(约 2.7 eV)，也构建了有利于电荷分离的层间内建电场[14]。因此， γ -Bi₂MoO₆ 在三种晶相中具有最强的可见光吸收能力和最高的光催化活性，成为研究最为广泛的一种。

Table 1. Key characteristics and application comparison of Bi₂CuO₄, BiVO₄ and Bi₂MoO₆
表 1. Bi₂CuO₄、BiVO₄ 和 Bi₂MoO₆ 的关键特性与应用对比

参数	铜酸铋(Bi ₂ CuO ₄)	钒酸铋(BiVO ₄)	钼酸铋(Bi ₂ MoO ₆)
晶体结构	四方晶系	单斜白钨矿相	正交晶系, Aurivillius
带隙宽度(Eg)	~1.3~1.8 eV	~2.4 eV	~2.7 eV
能带位置(vs. NHE, pH ≈ 7)	CB: +0.4 V VB: +1.9 V	CB: 0 V VB: +2.4 V	CB: -0.3 V VB: +2.4 V
优点	吸收光谱宽，可至近红外区，独特的 p 型半导体特性，成本低廉	极强的价带氧化能力，无毒，化学性质稳定，研究最广泛，基础扎实	层状结构内建电场，利于电荷分离，导带位置负，还原能力较强，对 CO ₂ 还原等有独特优势
缺点	导带还原能力极弱，不适于产氢，载流子复合率高	载流子复合率高，迁移率低，导带还原能力较弱，水氧化动力学缓慢	带隙相对较宽，对可见光利用率不如前两者。可能存在光腐蚀问题
主要应用方向	光电阴极，p 型组分构筑 p-n 异质结，污染物降解	光电阳极水氧化，污染物氧化降解，O ₂ 生成	CO ₂ 还原，污染物降解，N ₂ 固定

综上所述，Bi₂CuO₄、BiVO₄ 和 Bi₂MoO₆ 各自展现了独特的光催化潜力。为了系统地梳理它们的共性与个性，我们将其关键参数进行了横向对比(见表 1)。该表格清晰地揭示了从晶体结构到能带位置的内在差异如何最终决定了它们在不同光催化应用领域的性能表现和发展方向。

4. 光催化性能提升策略

4.1. 光催化核心挑战

尽管铋基材料展现出巨大潜力，但其光催化效率的提升仍面临三大核心挑战，这与光催化的基本物理过程紧密相关：1) 光能捕获效率：虽然优于传统宽带隙半导体，但如何进一步拓宽光谱响应范围，最大化太阳能利用率仍是首要问题。2) 电荷分离与输运效率：光生电子 - 空穴对极易在体相或表面发生超快复合，这是导致量子效率低下的主要原因。如何有效抑制复合，促进载流子向表面迁移是关键瓶颈。3) 界面催化动力学：迁移至表面的载流子与反应物之间的电荷转移速率往往是决速步骤。如何降低表面反应能垒，加速催化循环，是实现高效光能转换的“最后一公里”。

针对 Bi₂CuO₄、BiVO₄、 γ -Bi₂MoO₆ 等材料普遍存在的载流子复合率高、迁移率低等问题，研究者们开发了多种综合性优化策略，旨在从材料本征属性调控到多组分协同作用等多个层面进行性能提升。

4.2. 离子掺杂

离子掺杂是一种“内源性”的调控手段，通过在晶格中引入杂质原子来直接改变半导体的电子结构。

其优点在于能从根本上调节能带宽度、载流子浓度和导电性。缺点则是掺杂效应有限, 且过量或不当的掺杂反而会引入新的缺陷, 成为载流子复合中心。它最适用的场景是需要微调材料的光谱响应范围或改变其导电类型时。Wang 等人采用两步扩散辅助喷雾热分解工艺, 在铜空位中利用正向和反向梯度制备了梯度自掺杂铜酸铋光电阴极。降低铜酸铋光阴极的 Cu/Bi 比引入了 Cu 空位, 增加了载流子(空穴)浓度, 降低了费米能级, 表现为平带电位向更正的方向移动(图 3(a))。以 H_2O_2 为电子捕获剂, 在 0.6 V vs RHE 电压下, 具有正向梯度的铜酸铋光电阴极产生了高达 -2.5 mA/cm^2 的 AM 1.5 光电流密度, 对 550 nm 光的电荷分离效率为 34% [15]。Li 等人将合成了 Mo 掺杂的 BiVO_4 , Mo 掺杂减小了 BiVO_4 的尺寸, 有利于载流子的传输, 并且由于大的比表面积, 有利于更多的反应(图 3(b))。与未掺杂 Mo 的 BiVO_4 相比, 掺杂后的 BiVO_4 具有更低的光生载流子复合, 从而有利于大的极化抑制和 Na- O_2 电池在 3.65 V 下运行超过 270 个循环, 具有优异的倍率性能[16]。Zhang 等人通过水热法制备了 Cd 掺杂的 $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ (图 3(c)), 该材料具有较小的尺寸和较大的比表面积, 从而具有快速的电荷分离效率和较低的空穴-电子复合率, 并对磺胺甲噁唑和罗丹明 B 的降解表现较高活性[17]。

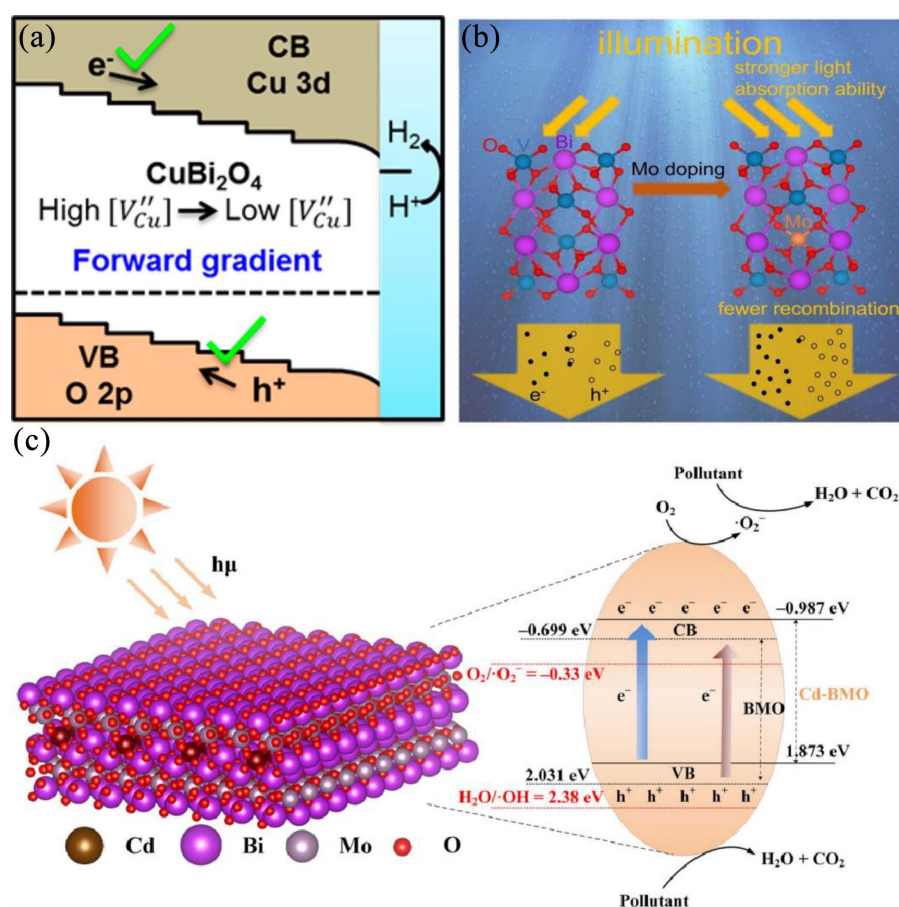


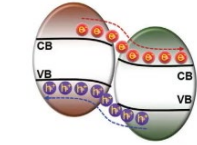
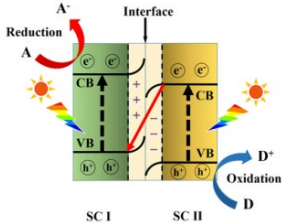
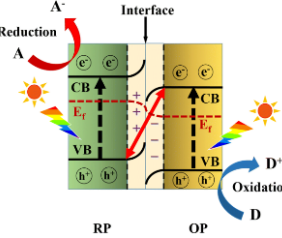
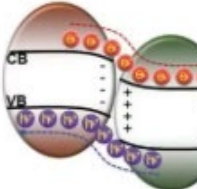
Figure 3. Schematic illustrations and effects of ion doping strategies: (a) Mechanism of band bending facilitating hole transport in gradient self-doped Bi_2CuO_4 [15]; (b) Enhanced catalytic performance of Mo-doped BiVO_4 via particle size reduction and increased carrier concentration [16]; (c) Mechanism of sulfamethoxazole degradation over Cd-doped $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$, highlighting the contribution of doping energy levels to charge separation [17]

图 3. 离子掺杂策略示意图及效果: (a) 梯度自掺杂 Bi_2CuO_4 中能带弯曲促进空穴传输的机理 [15]; (b) Mo 掺杂 BiVO_4 通过减小尺寸和增加载流子浓度提升催化性能 [16]; (c) Cd 掺杂 $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ 降解磺胺甲噁唑的机理图, 展示了掺杂能级对电荷分离的贡献 [17]

4.3. 异质结构建

异质结是指由两种或多种不同能带结构的半导体材料在界面处紧密接触而形成的复合体系。当它们接触时，为了使整个体系的费米能级达到统一，界面处会发生电子的转移和重新分布，导致能带弯曲，从而形成一个内建电场。这个内建电场是异质结发挥作用的核心，它能强制性地驱动光生电子和空穴向相反方向迁移，从而实现空间上的有效分离，极大地抑制它们的复合。为了更系统地理解不同异质结策略的内在机理与应用差异，我们将主流的异质结类型：II 型异质结、Z 型异质结、S 型异质结、p-n 异质结的核心原理、优缺点进行了归纳对比，详见表 2。

Table 2. Comparison of principles, advantages and disadvantages of four mainstream photocatalytic heterojunctions
表 2. 四种主流光催化异质结的原理与优缺点对比

异质结类型	能带结构与电荷迁移示意图	核心原理	优点	缺点
II 型	 Type II heterojunction	电子和空穴分别流向能量更低的导带和能量更高的价带，实现空间分离。	实现了有效的空间电荷分离，是抑制复合的基础模型。	牺牲了氧化还原能力：分离后的电子和空穴分别处于较弱的还原和氧化电位。
Z 型	 SC I SC II	还原能力弱的电子与氧化能力弱的空穴在界面复合，保留下“最强”的电子-空穴对。	保留了最强的氧化还原能力，同时实现了电荷分离，反应驱动力强。	机理依赖界面复合效率，且传统模型对电荷转移路径的描述不够精确。
S 型	 RP OP	在内建电场和库仑力作用下，无用的载流子被驱动至界面复合，有用的载流子被排斥并保留。	兼具高效电荷分离与强氧化还原能力。提供了比 Z 型更符合物理直觉的机理解释。	实验证实难度大，需要先进的原位表征技术来直接观测载流子路径。
p-n 结	 P-N heterojunction	p 型和 n 型半导体接触，在界面形成强大的空间电荷区电场，强制性地分离电子和空穴。	电荷分离效率极高，因为其内建电场通常非常强大。	本质上是 Type-II 的一种，同样存在牺牲氧化还原能力的问题。

异质结的核心优势是通过构建界面内建电场，实现光生电子和空穴在空间上的高效分离，甚至能结合两种材料的优点。然而，其挑战在于合成过程相对复杂，且界面质量对性能起决定性作用，高质量界面的构筑是其难点。目前构筑异质结是抑制载流子复合、提升光催化效率最有效和最广泛应用的策略。Mondal 等人原位合成的 Z 型异质结 $\text{Bi}_2\text{CuO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ ，展现出协同增强的光催化产氢和罗丹明降解活性(图

4(a)) [18]。Dieu Cam 等人制备的 $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ Z 型异质结, 利用 MnFe_2O_4 导带上强还原性的电子和 BiVO_4 价带上强氧化性的空穴, 有效降解了抗生素(图 4(b)), 虽然理论上保留了 BiVO_4 强氧化性的空穴, 但研究发现界面处的电荷转移速率是限速步骤, 这提示我们高质量的界面结合是异质结发挥效能的关键 [19]。Li 等人制备的 $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{p})/\text{Bi}_2\text{MoO}_6(\text{n})$ p-n 异质结(图 4(c)), 利用 p-n 结强大的内建电场, 在协同过硫酸盐活化体系中展现出优异的恩诺沙星降解能力, 证明了多场耦合策略的有效性[20]。

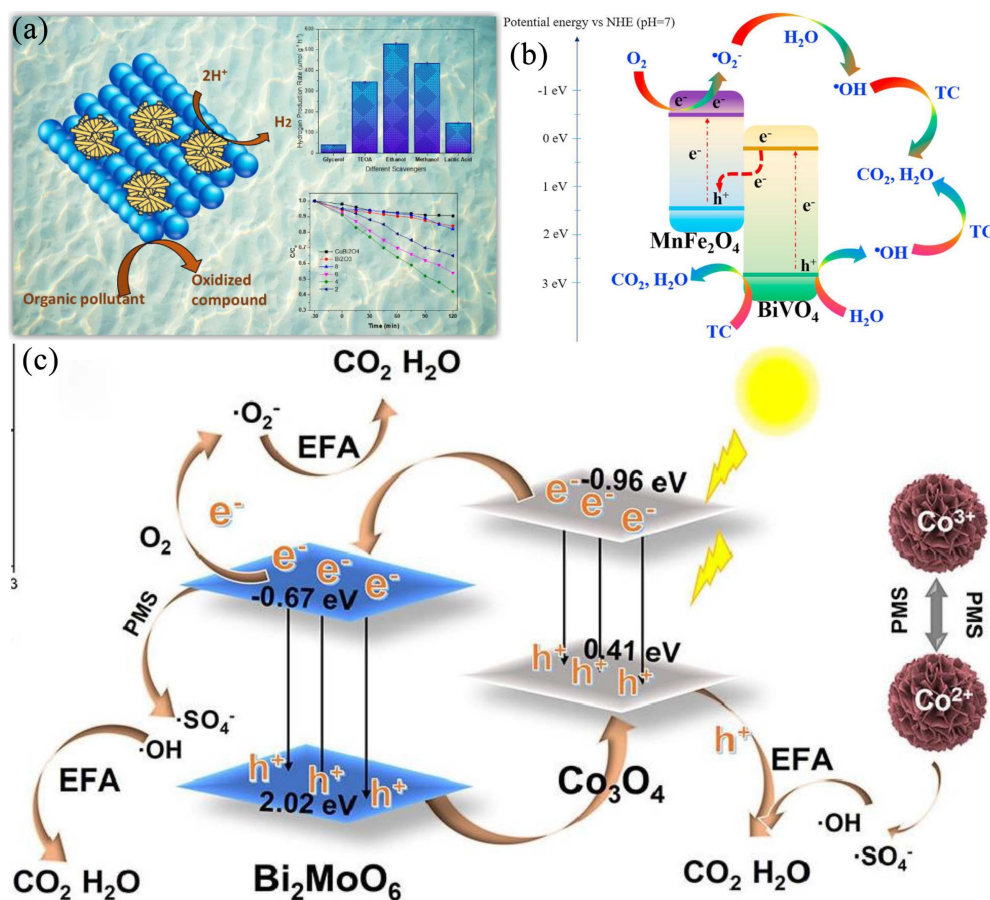


Figure 4. Mechanism of heterojunction-enhanced photocatalysis: (a) Z-scheme heterojunction mechanism formed between Bi_2CuO_4 and Bi_2O_3 surfaces, enhancing hydrogen production and Rhodamine B degradation [18]; (b) Electron-hole separation pathways and antibiotic degradation mechanism in the $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ Z-scheme heterojunction [19]; (c) Mechanism of the $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ p-n heterojunction for synergistic PMS activation and enrofloxacin degradation, illustrating the driving effect of the built-in electric field on charge carriers [20]

图 4. 异质结增强光催化机理: (a) Bi_2CuO_4 表面与 Bi_2O_3 表面形成 Z 型异质结机制, 复合材料产氢和降解罗丹明 B 的效果提升[18]; (b) $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ Z 型异质结中电子 - 空穴的分离路径及抗生素降解机制[19]; (c) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ p-n 型异质结协同 PMS 活化降解恩诺沙星的机理, 展示了内建电场对载流子的驱动作用[20]

4.4. 表面形貌调控

形貌调控侧重于优化材料的物理形态。通过构筑纳米片、纳米棒、多孔结构等特殊形貌, 其优点是能够极大地增加比表面积, 提供更多反应位点、缩短载流子迁移到表面的距离, 并通过光散射效应提升光捕获能力。其局限性在于它通常不改变材料的本征电子特性, 无法从根本上解决体相复合问题。该策略几乎适用于所有体系, 尤其在表面反应或传质过程是限速步骤时效果显著。Liu 等人通过使用不同表面活性剂, 成功合成了不同形貌的 BiVO_4 纳米结构(图 5(a)) [11], 研究发现, 不规则片状结构因其超薄特

性,使得光生空穴能更迅速地迁移至表面参与反应,从而表现出最佳的光催化降解性能,这强调了扩散距离在低迁移率材料中的决定性作用[11]。Wang 等人对比了多种方法制备的 Bi_2MoO_6 (图 5(b)),制备方法不仅影响 Bi_2MoO_6 的形貌,还会改变其结晶度和表面缺陷浓度,进而影响带隙结构和载流子寿命[21]。

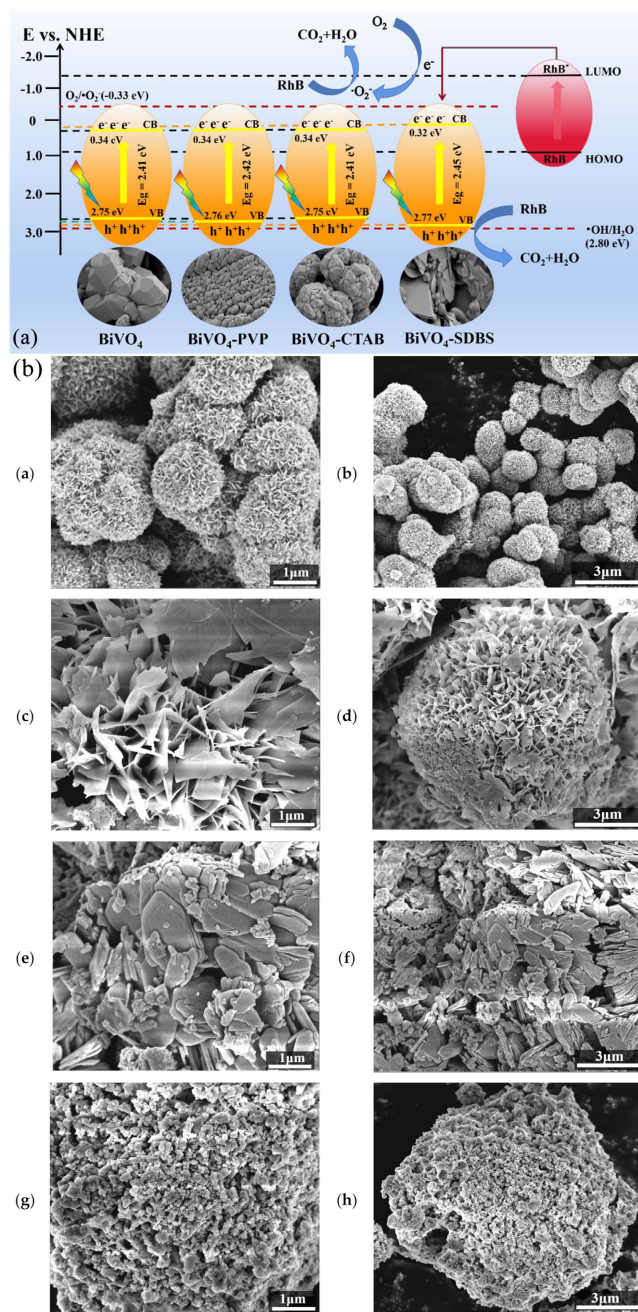


Figure 5. Influence of morphology modulation on photocatalytic performance: (a) BiVO_4 micro-morphologies (e.g., nanosheets, bulk) induced by different surfactants and their corresponding differences in specific surface area [11]; (b) Comparison of Bi_2MoO_6 morphologies prepared via different synthetic routes, demonstrating the regulatory effect of synthesis conditions on crystal growth habits and final photocatalytic activity [21]

图 5. 形貌调控对光催化性能的影响: (a) 不同表面活性剂诱导生成的 BiVO_4 微观形貌(纳米片、块状等)及其对应的比表面积差异[11]; (b) 不同合成路线制备的 Bi_2MoO_6 形貌对比,说明合成条件对晶体生长习性和最终光催化活性的调控作用[21]

5. 应用领域

作为铋基复合氧化物中的代表性材料, Bi_2CuO_4 、 BiVO_4 和 Bi_2MoO_6 凭借其独特的电子能带结构和可见光响应特性, 在环境净化与太阳能燃料生产两大前沿领域展现出广阔的应用前景[10]。

5.1. 环境净化

通过改性后的 Bi_2CuO_4 、 BiVO_4 和 Bi_2MoO_6 在光催化降解有机污染物方面, 被广泛用于降解罗丹明 B、亚甲基蓝等模型染料, 苯酚、双酚 A 等酚类化合物以及医疗废水中难降解的四环素、诺氟沙星等抗生素中[22]。在净化无机污染物方面, 这些材料利用导带电子的还原能力, 降解水体中有毒的六价铬离子等重金属离子[23]。另外, 在空气净化方面, BiVO_4 和 Bi_2MoO_6 已被证明能有效降解挥发性有机物以及氧化氮氧化物为无害的 CO_2 、 H_2O 和硝酸盐, 为改善空气质量提供了潜在技术途径[24]。

5.2. 太阳能燃料生产

将太阳能转化为化学燃料是实现可持续能源循环的终极目标。 Bi_2CuO_4 、 BiVO_4 和 Bi_2MoO_6 在此领域扮演着关键角色, 尤其是在光催化水分解和 CO_2 还原方面[25]。 BiVO_4 已被用于 CO_2 还原, 但其导带还原能力较弱, 通常需要与具有强还原能力的材料或特定的助催化剂复合, 以提高还原产物的产率和选择性。 Bi_2MoO_6 因其独特的表面结构和电子性质, 在 CO_2 还原领域也显示出潜力。

6. 总结与展望

尽管铋基光催化材料已取得显著进展, 但其从基础研究迈向实际应用仍面临若干核心挑战, 未来的研究应在以下几个方面寻求突破:

- 1) 深入探索 Bi 6s-O 2p 轨道杂化调控机制。目前对铋基材料带隙的调控多停留在掺杂实验层面。未来的研究应致力于回答“如何通过晶格应力工程或配位环境调控, 精准改变 Bi 6s 与 O 2p 轨道的杂化程度, 从而在不牺牲氧化还原能力的前提下, 协同优化带隙宽度与载流子有效质量?”这一核心科学问题。
- 2) 从“试错式”探索转向“理性设计”。结合高通量计算与机器学习, 预测并筛选具有特定能带结构和表面吸附特性的新型铋基多元氧化物, 减少实验盲目性。
- 3) 原位表征揭示动态构效关系。发展先进的原位光谱技术, 实时观测光催化反应过程中载流子的时空演化规律及表面中间物种的生成转化, 为反应机理的解析提供直接证据。
- 4) 面向实际应用的工程化研究。当前研究多集中于粉末体系, 其回收困难、成本高昂等问题阻碍了工业化进程。未来需重点关注催化剂的固定化技术、高效光催化反应器的设计, 并开发可规模化、低成本的绿色合成路线, 真正推动技术的工程化应用。

致 谢

本研究得到了湖南省教育厅科学研究优秀青年项目(23B1007)的资助。

参考文献

- [1] Luo, J., Zhang, S., Sun, M., Yang, L., Luo, S. and Crittenden, J.C. (2019) A Critical Review on Energy Conversion and Environmental Remediation of Photocatalysts with Remodeling Crystal Lattice, Surface, and Interface. *ACS Nano*, **13**, 9811-9840. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b03649>
- [2] Wu, H., Li, L., Wang, S., Zhu, N., Li, Z., Zhao, L., *et al.* (2023) Recent Advances of Semiconductor Photocatalysis for Water Pollutant Treatment: Mechanisms, Materials and Applications. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **25**, 25899-25924. <https://doi.org/10.1039/d3cp03391k>
- [3] Tian, N., Hu, C., Wang, J., Zhang, Y., Ma, T. and Huang, H. (2022) Layered Bismuth-Based Photocatalysts. *Coordination*

- Chemistry Reviews*, **463**, Article ID: 214515. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214515>
- [4] Liu, Y., Yang, B., He, H., Yang, S., Duan, X. and Wang, S. (2022) Bismuth-Based Complex Oxides for Photocatalytic Applications in Environmental Remediation and Water Splitting: A Review. *Science of the Total Environment*, **804**, Article ID: 150215. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150215>
 - [5] Thakur, V., Singh, S., Kumar, P., Rawat, S., Chandra Srivastava, V., Lo, S., *et al.* (2023) Photocatalytic Behaviors of Bismuth-Based Mixed Oxides: Types, Fabrication Techniques and Mineralization Mechanism of Antibiotics. *Chemical Engineering Journal*, **475**, Article ID: 146100. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.146100>
 - [6] Liu, X., Gu, S., Zhao, Y., Zhou, G. and Li, W. (2020) BiVO₄, Bi₂WO₆ and Bi₂MoO₆ Photocatalysis: A Brief Review. *Journal of Materials Science & Technology*, **56**, 45-68. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.04.023>
 - [7] Malathi, A., Madhavan, J., Ashokkumar, M. and Arunachalam, P. (2018) A Review on BiVO₄ Photocatalyst: Activity Enhancement Methods for Solar Photocatalytic Applications. *Applied Catalysis A: General*, **555**, 47-74. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.02.010>
 - [8] Cooper, J.K., Zhang, Z., Roychoudhury, S., Jiang, C., Gul, S., Liu, Y., *et al.* (2021) CuBi₂O₄: Electronic Structure, Optical Properties, and Photoelectrochemical Performance Limitations of the Photocathode. *Chemistry of Materials*, **33**, 934-945. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c03930>
 - [9] Patil, R., Kelkar, S., Naphade, R. and Ogale, S. (2014) Low Temperature Grown CuBi₂O₄ with Flower Morphology and Its Composite with CuO Nanosheets for Photoelectrochemical Water Splitting. *Journal of Materials Chemistry A*, **2**, 3661-3668. <https://doi.org/10.1039/c3ta14906d>
 - [10] Zhu, Z., Wan, S., Zhao, Y., Gu, Y., Wang, Y., Qin, Y., *et al.* (2021) Recent Advances in Bismuth-Based Multimetal Oxide Photocatalysts for Hydrogen Production from Water Splitting: Competitiveness, Challenges, and Future Perspectives. *Materials Reports: Energy*, **1**, Article ID: 100019. <https://doi.org/10.1016/j.matre.2021.100019>
 - [11] Liu, J., Li, B., Kong, L., Xiao, Q. and Huang, S. (2023) Surfactants-Assisted Morphological Regulation of BiVO₄ Nanostructures for Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Wastewater. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **172**, Article ID: 111079. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2022.111079>
 - [12] Orimolade, B.O. and Arotiba, O.A. (2020) Bismuth Vanadate in Photoelectrocatalytic Water Treatment Systems for the Degradation of Organics: A Review on Recent Trends. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **878**, Article ID: 114724. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114724>
 - [13] Lyu, M., Wang, C., Rong, Y., Wei, J., Yang, Y., Liu, Y., *et al.* (2024) Advances in Modification of Bi₂MoO₆ and Its Photocatalysis: A Review. *Journal of Alloys and Compounds*, **982**, Article ID: 173759. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.173759>
 - [14] Guo, Q., Jing, L., Lan, Y., He, M., Xu, Y., Xu, H., *et al.* (2021) Construction 3D Rod-Like Bi_{3.64}Mo_{0.36}O_{6.55}/CuBi₂O₄ Photocatalyst for Enhanced Photocatalytic Activity via a Photo-Fenton-Like Cu²⁺/Cu⁺ Redox Cycle. *Separation and Purification Technology*, **254**, Article ID: 117546. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117546>
 - [15] Wang, F., Septina, W., Chemseddine, A., Abdi, F.F., Friedrich, D., Bogdanoff, P., *et al.* (2017) Gradient Self-Doped CuBi₂O₄ with Highly Improved Charge Separation Efficiency. *Journal of the American Chemical Society*, **139**, 15094-15103. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b07847>
 - [16] Li, C., Zhang, X., Cui, Y., Xu, Y., Zhang, X., Sun, X., *et al.* (2024) Ultrahigh-Ni Cathode with Superior Structure Stability Enabled by a Covalent Bonding Strategy. *Batteries & Supercaps*, **7**, e202400066. <https://doi.org/10.1002/batt.202400218>
 - [17] Zhang, B., Fang, C., Ning, J., Dai, R., Liu, Y., Wu, Q., *et al.* (2023) Unusual Aliovalent Cd Doped γ -Bi₂MoO₆ Nanomaterial for Efficient Photocatalytic Degradation of Sulfamethoxazole and Rhodamine B under Visible Light Irradiation. *Carbon Neutralization*, **2**, 646-660. <https://doi.org/10.1002/cnl2.96>
 - [18] Mondal, S., Patra, L., Ilanchezhian, P., Neppolian, B., Pandey, R. and Ganesh, V. (2024) *In Situ* Growth of CuBi₂O₄/Bi₂O₃ Z-Scheme Heterostructures for Bifunctional Photocatalytic Applications. *Langmuir*, **40**, 12954-12966. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.4c00589>
 - [19] Dieu Cam, N.T., Pham, H., Pham, T., Thu Phuong, T.T., Van Hoang, C., Thanh Tung, M.H., *et al.* (2021) Novel Photocatalytic Performance of Magnetically Recoverable MnFe₂O₄/BiVO₄ for Polluted Antibiotics Degradation. *Ceramics International*, **47**, 1686-1692. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.285>
 - [20] Li, P., Su, L., Chen, J., Li, S. and Su, F. (2024) Preparation of a Co₃O₄/Bi₂MoO₆ p-n-Type Heterojunction with Enhanced Photocatalytic Activity and Synergistic PMS Enrofloxacin Degradation. *ChemistrySelect*, **9**, e202302680. <https://doi.org/10.1002/slct.202302680>
 - [21] Wang, Q., Ge, J., Liu, W., Zhang, H. and Li, R. (2025) Influence of Preparation Method on Structure and Photocatalytic Performance of Bi₂MoO₆. *Catalysts*, **15**, Article No. 198. <https://doi.org/10.3390/catal15030198>
 - [22] Qin, K., Zhao, Q., Yu, H., Xia, X., Li, J., He, S., *et al.* (2021) A Review of Bismuth-Based Photocatalysts for Antibiotic Degradation: Insight into the Photocatalytic Degradation Performance, Pathways and Relevant Mechanisms. *Environmental Research*, **199**, Article ID: 111360. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111360>

- [23] Xing, X., Zhang, L., Ren, Y., Li, Y., Yu, H. and Shi, W. (2024) Double Bismuth-Based Bi₂S₃/Bi₂MoO₆ S-Scheme Heterojunction for Ultrafast Photocatalytic Removal of Cr(vi). *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **12**, Article ID: 112122. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112122>
- [24] Kamble, G.S., Natarajan, T.S., Patil, S.S., Thomas, M., Chougale, R.K., Sanadi, P.D., *et al.* (2023) BiVO₄ as a Sustainable and Emerging Photocatalyst: Synthesis Methodologies, Engineering Properties, and Its Volatile Organic Compounds Degradation Efficiency. *Nanomaterials*, **13**, Article No. 1528. <https://doi.org/10.3390/nano13091528>
- [25] Pan, Q., Wu, Y., Su, X., Yin, Y., Shi, S., Oderinde, O., *et al.* (2023) A Review on the Recent Development of Bismuth-Based Catalysts for CO₂ Photoreduction. *Journal of Molecular Structure*, **1294**, Article ID: 136404. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.136404>