

# Bi<sub>4</sub>O<sub>7</sub>的可控合成与调控及其近红外光催化性能研究

钟灵琼, 苏春平

武汉工程大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉

收稿日期: 2026年4月1日; 录用日期: 2026年5月2日; 发布日期: 2026年5月12日

## 摘要

近红外光在太阳光谱中约占50%, 因此开发高效的近红外响应光催化材料对提高太阳能利用效率和去除有机污染物具有重要意义。Bi<sub>4</sub>O<sub>7</sub>是一种典型的混合价态铋氧化物, 因其具有Bi<sup>3+</sup>/Bi<sup>5+</sup>共存特征和可调的缺陷结构, 在近红外光催化领域表现出较好的应用潜力。本文选取Bi<sub>4</sub>O<sub>7</sub>作为研究对象, 通过调节水热反应中的碱浓度和后续退火温度, 系统研究材料价态分布、缺陷结构与近红外光催化性能之间的关系。结果表明, 适中的碱浓度(1~2 M)有利于纯相Bi<sub>4</sub>O<sub>7</sub>的生成。随着碱浓度的升高, 样品中的缺陷浓度增加, Bi<sup>3+</sup>/Bi<sup>5+</sup>比值降低, 材料对近红外光的吸收能力也逐渐减弱。在不同碱浓度条件下所得的样品中, 1 M NaOH条件下所得的Bi<sub>4</sub>O<sub>7</sub>表现出最佳的近红外光催化活性, 对磺胺嘧啶的降解率为91.67%, 矿化率为16.57%。选取碱浓度调控后的最佳样品继续进行退火处理, 材料的价态分布和缺陷结构得到了进一步调节。随着退火温度的升高, Bi<sup>3+</sup>/Bi<sup>5+</sup>比例和氧空位浓度都逐渐增加。其中, 230°C退火样品表现最好, 其吸收边由724 nm红移至762 nm, 禁带宽度由1.54 eV降低到1.40 eV, 对磺胺嘧啶的降解率达到100%, 矿化率提高到36.40%。结合XPS、DRS和光电化学测试结果可知, 230°C下退火处理能够较好地协调价态分布与氧空位浓度的变化。一方面, 它拓宽了材料的光响应范围; 另一方面, 也促进了光生载流子的分离与迁移, 因此材料的光催化性能得到了提升。该研究为混合价态铋氧化物近红外响应光催化材料的结构设计和性能优化提供了理论依据。

## 关键词

Bi<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, 混合价态, 氧空位, 碱浓度, 退火温度, 近红外光催化

## Research on Controlled Synthesis and Regulation of Bi<sub>4</sub>O<sub>7</sub> and Its Near-Infrared Photocatalytic Performance

Lingqiong Zhong, Chunping Su

School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan Hubei

## Abstract

Near-infrared (NIR) light accounts for approximately 50% of the solar spectrum. Therefore, the development of highly efficient NIR-responsive photocatalytic materials is of great significance for improving solar energy utilization and removing organic pollutants.  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  is a typical mixed-valence bismuth oxide. Owing to the coexistence of  $\text{Bi}^{3+}$  and  $\text{Bi}^{5+}$  and its tunable defect structure, it exhibits considerable potential in the field of NIR photocatalysis. In this work,  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  was selected as the target material, and the relationships among valence-state distribution, defect structure, and NIR photocatalytic performance were systematically investigated by tuning the alkali concentration during the hydrothermal process and the subsequent annealing temperature. The results showed that a moderate alkali concentration (1~2 M) was favorable for the formation of pure-phase  $\text{Bi}_4\text{O}_7$ . As the alkali concentration increased, the defect concentration in the samples increased, the  $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^{5+}$  ratio decreased, and the NIR light absorption ability gradually weakened. Among the samples prepared under different alkali concentrations, the  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  obtained at 1 M NaOH exhibited the best NIR photocatalytic activity, achieving a sulfadiazine degradation efficiency of 91.67% and a mineralization rate of 16.57%. The optimal sample obtained from alkali concentration regulation was then further subjected to annealing treatment, which enabled additional tuning of its valence-state distribution and defect structure. With increasing annealing temperature, both the  $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^{5+}$  ratio and the oxygen vacancy concentration gradually increased. Among these samples, the one annealed at 230°C showed the best performance. Its absorption edge red-shifted from 724 nm to 762 nm, and its band gap decreased from 1.54 eV to 1.40 eV. Meanwhile, the degradation efficiency for sulfadiazine reached 100%, and the mineralization rate increased to 36.40%. Combined analyses of XPS, DRS, and photoelectrochemical measurements indicated that annealing at 230°C effectively balanced the changes in valence-state distribution and oxygen vacancy concentration. On the one hand, it broadened the light-response range of the material; on the other hand, it promoted the separation and migration of photogenerated charge carriers. As a result, the photocatalytic performance of the material was significantly enhanced. This study provides a theoretical basis for the structural design and performance optimization of NIR-responsive mixed-valence bismuth oxide photocatalysts.

## Keywords

$\text{Bi}_4\text{O}_7$ , Mixed-Valence State, Oxygen Vacancies, Alkali Concentration, Annealing Temperature, Near-Infrared Photocatalysis

Copyright © 2026 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

磺胺类抗生素因使用范围广、结构稳定且不易被生物降解, 已经成为水环境中的重要新兴污染物[1][2]。以磺胺嘧啶(SDZ)为代表的磺胺类药物, 在制药、医疗和养殖废水中均有检出[3]-[5]。它们在环境中持续累积, 不仅会带来生态风险, 还可能诱导细菌耐药性传播[1][3]。光催化技术具有反应条件温和、氧化能力强和二次污染小等优点[6], 因此在抗生素类污染物去除中表现出良好的应用前景[7]。然而, 现有多数传统半导体光催化材料主要响应紫外光和可见光, 对太阳光谱中占比超过 50% 的近红外光利用不足,

导致太阳能利用效率仍然较低[8][9]。

开发能够直接响应近红外光的光催化材料, 是提升太阳能利用率的一种有效途径。混合价态铋氧化物因具有窄带隙、 $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^{5+}$ 共存以及缺陷可调等特点, 在近红外光催化领域受到广泛关注[10]。其中,  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  是一种典型的混合价态铋氧化物, 其结构中同时存在  $\text{Bi}^{3+}$  和  $\text{Bi}^{5+}$ , 并伴有氧空位等缺陷[10]。这些结构特征有利于调节材料的电子结构, 拓宽光响应范围, 同时也有助于光生载流子的分离与迁移[11][12]。但是, 目前对于  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  价态分布、缺陷结构及其近红外光催化性能之间的关系认识仍不够充分, 相关调控规律还有待进一步研究。

基于此, 本文以  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  为研究对象, 以磺胺嘧啶为目标污染物, 系统研究其近红外光催化性能。首先, 通过调节水热反应中的碱浓度, 实现纯相  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  的可控合成, 并考察不同碱浓度条件下样品在混合价态分布、氧空位浓度和近红外光催化性能方面的差异, 同时分析这些差异产生的内在原因与作用机制。然后, 对碱浓度调控后所得的最佳样品进行进一步退火处理, 并通过改变退火温度, 研究后处理对材料结构和催化性能的影响。结合 XRD、XPS、DRS 和光电化学测试结果, 系统分析退火温度引起的结构变化, 并探讨这些变化与近红外光催化活性之间的关系。该研究有助于加深对  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  结构特征与近红外光催化活性之间的关系认识, 并为混合价态铋氧化物近红外响应光催化材料的结构设计和性能优化提供理论依据。

## 2. 实验部分

### 2.1. 试剂与仪器

试剂: 铋酸钠( $\text{NaBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 分析纯)、氢氧化钠( $\text{NaOH}$ , 分析纯)等试剂购自国药集团化学试剂有限公司, 磺胺嘧啶(SDZ, 分析纯)购自百灵威科技有限公司。实验用水为去离子水。

仪器: X 射线衍射仪(Bruker D8 Advance, 德国), X 射线光电子能谱仪(Thermo Fisher Escalab 250Xi, 美国), 电子顺磁共振谱仪(Bruker EMX Plus, 德国), 紫外 - 可见 - 近红外分光光度计(岛津 UV-3600, 日本), 电化学工作站(上海辰华 CHI 660 E), 高效液相色谱仪(岛津, 日本), 管式炉(合肥晶科 OTF-1200X)。

### 2.2. 样品制备

$\text{Bi}_4\text{O}_7$  样品采用水热法制备: 分别将 1.2、2.4、3.6、4.8、6.0 g  $\text{NaOH}$  和 1.0 g  $\text{NaBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  溶于 60 mL 去离子水中, 超声 30 分钟后磁力搅拌 2 小时, 将悬浮液转移至 100 mL 水热反应釜中, 将反应釜密封并在  $180^\circ\text{C}$  下分别反应 6 小时。自然冷却后, 用去离子水洗涤所得固体样品至中性, 经过离心分离后, 固体粉末于  $60^\circ\text{C}$  恒温鼓风干燥箱中干燥 12 小时, 取出后研磨备用。根据碱浓度不同, 样品标记为  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  (0.5 M)、 $\text{Bi}_4\text{O}_7$  (1 M)、 $\text{Bi}_4\text{O}_7$  (1.5 M)、 $\text{Bi}_4\text{O}_7$  (2 M)、 $\text{Bi}_4\text{O}_7$  (2.5 M)。

退火处理: 将上述制备的  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  (1 M) 样品置于管式炉中, 在 10%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  气氛下分别于 200、230 和  $240^\circ\text{C}$  下退火处理 2 小时, 自然冷却后取出备用。根据退火温度不同, 样品标记为  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  ( $200^\circ\text{C}$ )、 $\text{Bi}_4\text{O}_7$  ( $230^\circ\text{C}$ )、 $\text{Bi}_4\text{O}_7$  ( $240^\circ\text{C}$ )。

### 2.3. 材料表征

采用 X 射线衍射(X-Ray Diffraction)仪分析样品的晶体结构( $\text{Cu K}\alpha$  辐射,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ , 扫描范围  $10^\circ \sim 80^\circ$ ); 采用 X 射线光电子能谱(X-Ray Photoelectron Spectroscopy)分析表面元素组成及化学价态( $\text{Al K}\alpha$  辐射,  $\text{C } 1s = 284.8 \text{ eV}$  校准); 采用电子顺磁共振(EPR)检测氧空位等顺磁缺陷; 通过紫外 - 可见分光光度计(UV3600, 岛津)可测定紫外 - 可见 - 近红外漫反射光谱(UV-Vis-NIR DRS)测定样品在 200 nm~1100 nm 范围内的光吸收性能; 采用电化学工作站测试瞬态光电流响应、电化学阻抗谱及 Mott-Schottky 曲线(三电

极体系, 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 电解液)。

## 2.4. 光催化性能测试

以磺胺嘧啶(SDZ)为目标污染物测试样品的近红外光催化活性。称取 62.5 mg 催化剂加入到 50 mL 浓度为 10 mg/L 的 SDZ 溶液中, 避光搅拌 60 分钟后达到吸附-脱附平衡后, 采用配有滤光片( $\geq 700$  nm)的氙灯进行光照反应, 在反应过程中按设定时间间隔取样 2 mL 并经 0.22  $\mu\text{m}$  滤膜过滤后, 采用 HPLC 测定 SDZ 浓度变化(流动相为 35% 甲醇与 65% 0.1% 甲酸水溶液, 紫外检测波长 265 nm)。降解率计算公式为:

$$\text{Removal rate}(\%) = 1 - \frac{C_t}{C_0} \quad (1)$$

其中,  $C_t$  表示  $t$  时刻污染物的浓度,  $C_0$  表示污染物的初始浓度。同时采用准一级动力学模型拟合反应速率常数  $k$ 。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 碱浓度对 Bi<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 结构与性能的影响

#### 3.1.1. 晶体结构与微观形貌

为研究水热合成中不同初始碱浓度对样品物相组成的影响, 对所制备的样品进行了 XRD 表征, 表征结果如图 1 所示。由图可知, 碱浓度对产物的晶相形成有明显影响。当碱浓度为 0.5 和 2.5 M 时, 所得样品的衍射峰位置及相对强度与 Bi<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 标准卡片明显不符, 这说明在这两个条件下都未能稳定生成目标相 Bi<sub>4</sub>O<sub>7</sub>。相比之下, 在 1~2 M 的碱浓度范围内, 样品的衍射峰位置和相对强度均与 Bi<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 标准卡片吻合良好, 且未观察到明显杂质峰, 表明此浓度范围内所得产物均为纯相的 Bi<sub>4</sub>O<sub>7</sub>。以上结果说明, Bi<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 的形成对碱浓度较为敏感, 只有在适宜的碱浓度范围内才能获得稳定的目标相。

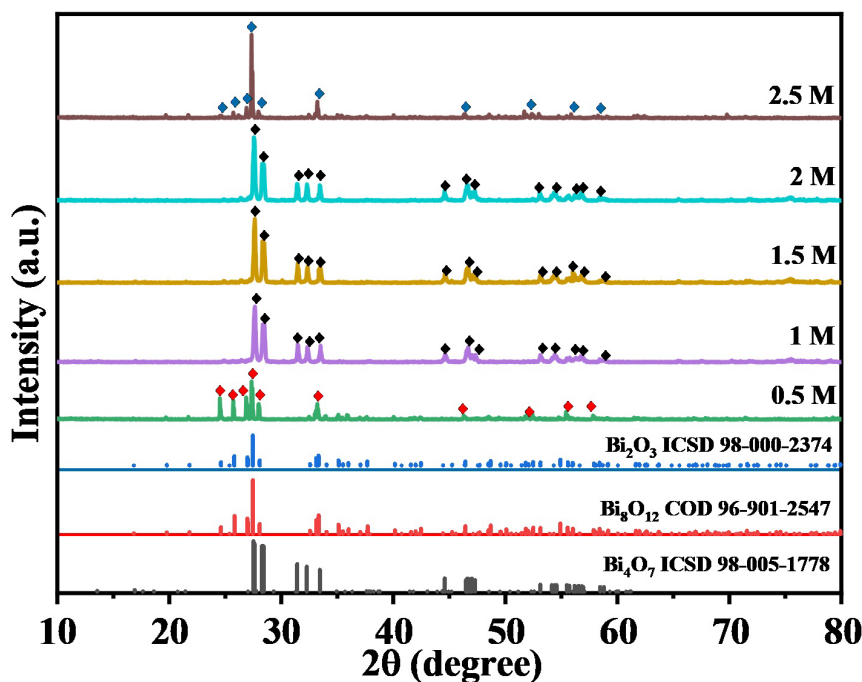
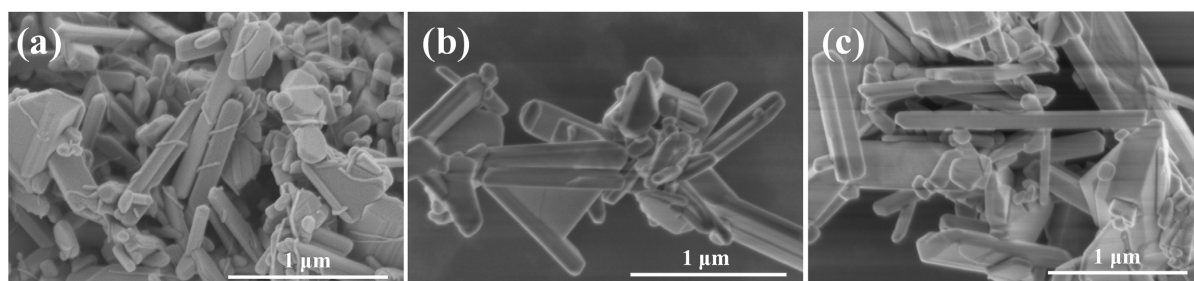


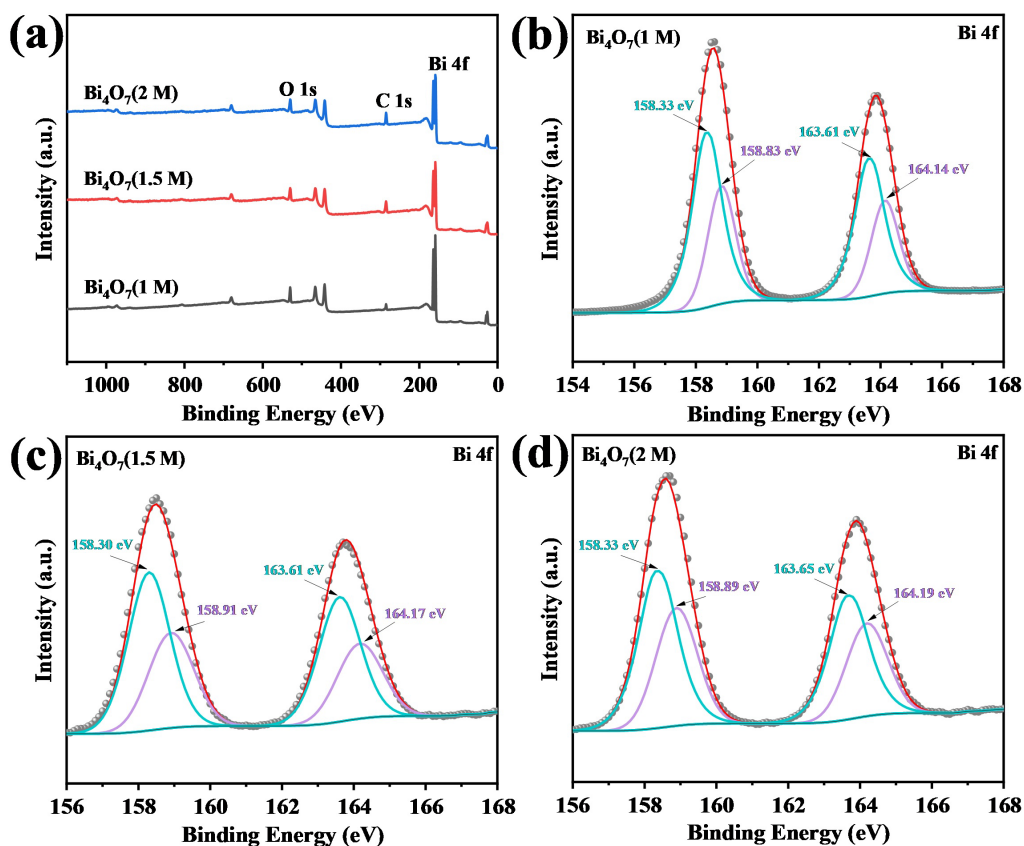
Figure 1. Full XRD patterns of Bi<sub>4</sub>O<sub>7</sub> prepared at different alkali concentrations  
图 1. 不同碱浓度下制备 Bi<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 的 XRD 全谱图

为进一步考察水热反应的初始碱浓度对  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  微观形貌的影响, 对不同碱浓度条件下制备的样品进行了扫描电子显微镜(SEM)表征, 结果如图 2 所示。由图 2(a)~(c)可以看出, 在 1~2 M 的碱浓度范围内, 各样品的整体形貌较为接近, 均呈现出片状与棒状共存的混合结构。随着碱浓度的升高, 部分棒状及片状结构在长度、厚度以及堆积方式上出现了一定差异, 但样品的整体形貌并未发生明显变化。说明在这一范围内, 碱浓度对  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  微观形貌的影响较小, 仅对结构尺寸和局部分散状态有轻微调整, 而不会引起明显的形貌转变。这表明, 碱浓度的变化更多影响的是材料的物相形成等, 而不是宏观形貌。



**Figure 2.** SEM images of  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  prepared at different alkali concentrations: (a)  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  (1 M); (b)  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  (1.5 M); (c)  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  (2 M)  
**图 2.** 不同碱浓度下制备  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  的 SEM 谱图: (a)  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  (1 M); (b)  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  (1.5 M); (c)  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  (2 M)

### 3.1.2. 价态分布与缺陷结构



**Figure 3.** XPS spectra of  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  samples obtained at different alkali concentrations: (a) Full spectrum; (b)~(d) Bi 4f high-resolution XPS spectra (1 M, 1.5 M, 2 M)

**图 3.** 不同碱浓度下所得的  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  样品的 XPS 谱图: (a) 全谱图; (b)~(d) Bi 4f 高分辨 XPS 谱图(1 M, 1.5 M, 2 M)

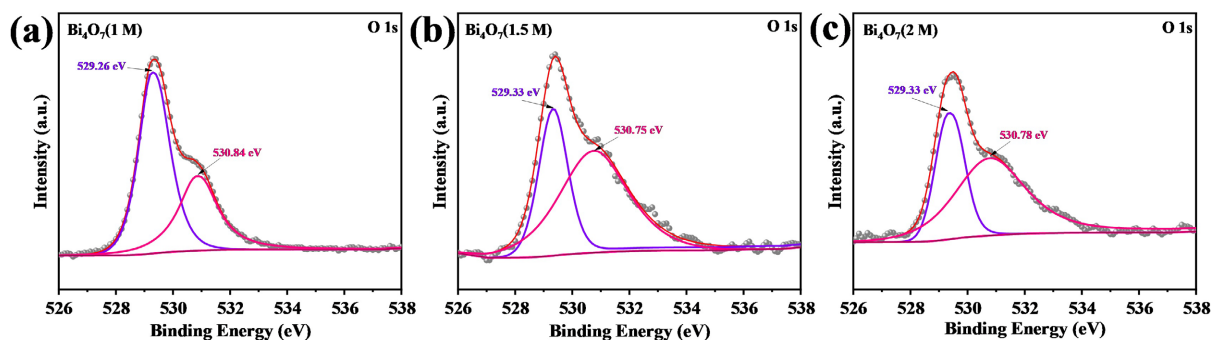
X 射线光电子能谱(XPS)可用于分析样品表面元素的化学状态及其相对分布, 因此能够为  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  中价态变化和缺陷特征的研究提供依据。图 3 和图 4 分别给出了不同碱浓度条件下  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  样品的 Bi 4f 和 O 1s 高分辨 XPS 谱图。

如图 3 所示,  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  样品在 Bi 4f 区域可分解出两组特征峰, 分别对应  $\text{Bi}^{3+}$  和  $\text{Bi}^{5+}$  两种价态。其中, 158.33 eV 和 163.61 eV 处的峰归属于  $\text{Bi}^{3+}$ , 而 158.83 eV 和 164.14 eV 处的峰归属于  $\text{Bi}^{5+}$  [13]。这一结果表明, 样品中同时存在  $\text{Bi}^{3+}$  和  $\text{Bi}^{5+}$  两种价态的铋元素, 说明所得材料具有典型的混合价态特征。随着碱浓度由 1 M 增加至 2 M,  $\text{Bi}^{3+}$  对应峰的相对强度逐渐减弱, 而  $\text{Bi}^{5+}$  对应峰的相对强度则逐渐增强, 这说明样品表面  $\text{Bi}^{3+}$  的相对含量降低,  $\text{Bi}^{5+}$  的比例有所增加。说明随着水热反应中初始碱浓度升高, 体系中  $\text{Bi}^{5+}$  向  $\text{Bi}^{3+}$  的还原过程会受到一定抑制, 因此样品中保留了更多高价态铋物种。表 1 中  $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^{5+}$  比值的半定量分析结果进一步证实了这一变化趋势, 说明碱浓度的变化会对  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  的表面价态分布产生明显影响。

**Table 1.** XPS semi-quantitative analysis results of the valence state distribution of Bi element in  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  samples obtained under different alkali concentration conditions

**表 1.** 不同碱浓度条件下所得的  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  样品中 Bi 元素价态分布的 XPS 半定量分析结果

样品	Bi (+3/+5)
$\text{Bi}_4\text{O}_7$ (1 M)	1.756
$\text{Bi}_4\text{O}_7$ (1.5 M)	1.563
$\text{Bi}_4\text{O}_7$ (2 M)	1.349



**Figure 4.** O 1s high-resolution XPS spectra of  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  samples obtained at different alkali concentrations: (a) 1 M; (b) 1.5 M; (c) 2 M

**图 4.** 不同碱浓度下所得的  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  样品的 O 1s 高分辨 XPS 谱图: (a) 1 M; (b) 1.5 M; (c) 2 M

**Table 2.** XPS semi-quantitative analysis of the chemical state distribution of O element in  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  samples obtained under different alkali concentration conditions

**表 2.** 不同碱浓度条件下所得的  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  样品中 O 元素化学状态分布的 XPS 半定量分析结果

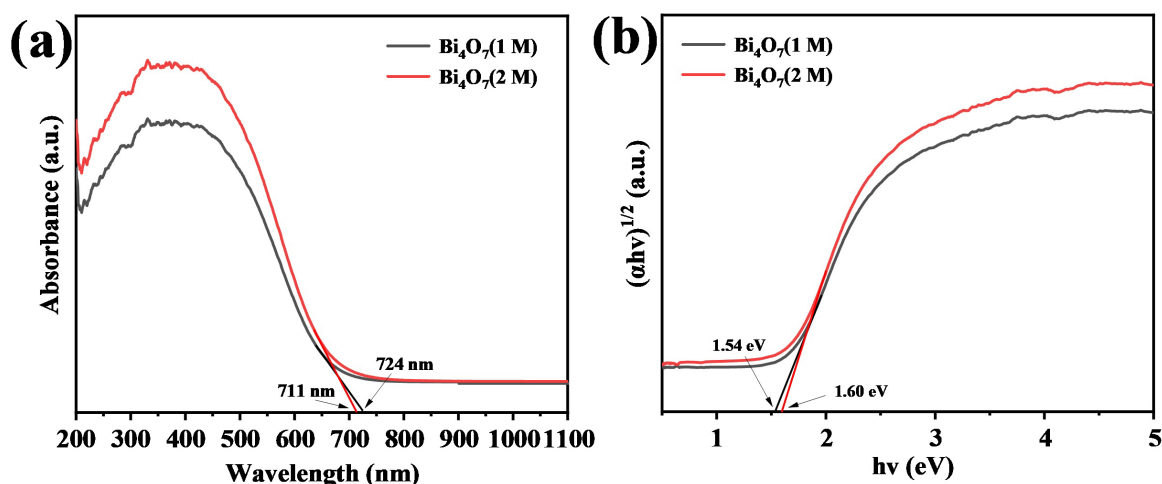
样品	氧空位比例 $O_V/(O_V + O_L)$
$\text{Bi}_4\text{O}_7$ (1 M)	0.380
$\text{Bi}_4\text{O}_7$ (1.5 M)	0.578
$\text{Bi}_4\text{O}_7$ (2 M)	0.646

图 4 为不同碱浓度条件下所得  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  样品的 O 1s 高分辨 XPS 谱图。对 O 1s 峰进行拟合后, 可以分解为两个组分, 分别对应晶格氧( $O_L$ )和氧空位( $O_V$ )。其中, 约 529.3 eV 处的峰可归属于晶格氧( $O_L$ ), 约

530.8 eV 处的峰可归属于氧空位( $O_V$ ) [13]。随着水热反应的初始碱浓度由 1 M 提高到 2 M, 所得样品的氧空位对应峰的相对强度也逐渐增强。表 2 的半定量分析结果也表明, 样品中氧空位的相对比例由 38.0% 增加到了 64.6%。这些结果表明, 较高的碱浓度更有利于氧空位的生成。其原因可能在于, 碱浓度升高改变了水热反应过程中前驱体的水解环境[14], 从而促进晶格氧脱除或缺陷位点生成, 使材料表面形成更多的氧空位[15]。

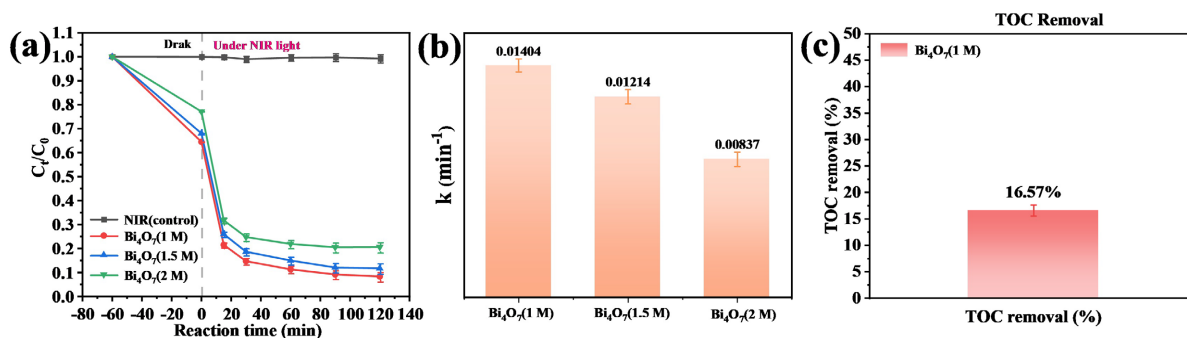
### 3.1.3. 光吸收性能与光催化活性

DRS 表征可以评估光催化剂的吸光能力, 同时通过 Tauc 曲线可以计算半导体的带隙能量。图 5 为不同碱浓度条件下制备的  $Bi_4O_7$  样品的 UV-Vis-NIR 吸收光谱和 Tauc 曲线。由图可以看出, 初始碱浓度的变化会影响所得的  $Bi_4O_7$  的光吸收能力和带隙结构。随着碱浓度由 1 M 提高到 2 M, 所得样品的光吸收边由 724 nm 缩短到 711 nm, 表现出蓝移。同时, Tauc 曲线计算结果表明, 样品的禁带宽度由 1.54 eV 增加到 1.60 eV。以上表征结果说明, 更高碱浓度的合成条件会使得材料带隙增大, 光响应范围缩短。



**Figure 5.** Near-infrared light absorption properties of  $Bi_4O_7$  obtained at different alkali concentrations: (a) Absorption spectrum; (b) Tauc curve

**图 5.** 不同碱浓度下所得的  $Bi_4O_7$  的近红外光吸收性能: (a) 吸收光谱; (b) Tauc 曲线



**Figure 6.** Near-infrared photocatalytic properties of  $Bi_4O_7$  obtained at different alkali concentrations for SDZ: (a) Degradation curve; (b) Degradation rate constant; (c) TOC removal rate of  $Bi_4O_7$  (1 M)

**图 6.** 不同碱浓度下所得的  $Bi_4O_7$  对 SDZ 的近红外光催化性能: (a) 降解曲线; (b) 降解速率常数; (c)  $Bi_4O_7$  (1 M) 的 TOC 去除率

为进一步考察不同碱浓度条件下所得  $Bi_4O_7$  样品的近红外光催化性能, 以磺胺嘧啶(SDZ)为目标污染

物进行了降解实验, 结果如图 6 所示。由图 6(a)可以看出, 在只有近红外光照而没有催化剂存在时, SDZ 浓度几乎没有变化, 说明其自身光解作用可以忽略。加入  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  催化剂后, 各样品在暗反应阶段都表现出一定的吸附能力; 开始近红外光照后, SDZ 浓度明显下降, 说明污染物的去除主要来自光催化反应。反应进行 120 min 后,  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  (1 M)、 $\text{Bi}_4\text{O}_7$  (1.5 M) 和  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  (2 M) 的降解率分别为 91.67%、88.28% 和 79.40%。其中,  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  (1 M) 的降解效果最好。图 6(b)给出了不同样品对 SDZ 降解过程的准一级动力学拟合结果。可以看出,  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  (1 M) 的表现反应速率常数最高, 为  $0.01404 \text{ min}^{-1}$ ;  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  (1.5 M) 和  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  (2 M) 的速率常数分别为  $0.01214 \text{ min}^{-1}$  和  $0.00837 \text{ min}^{-1}$ ,  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  (1 M) 的速率常数约为  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  (2 M) 的 1.68 倍, 说明在 1 M 碱浓度条件下制备的样品具有更快的近红外光催化反应速率。图 6(c)所示的总有机碳分析结果表明,  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  (1 M) 对 SDZ 的 TOC 去除率为 16.57%。这说明该样品不仅能够较有效地降解 SDZ 分子, 还能在一定程度上促进中间产物的进一步矿化。

## 3.2. 退火温度对 $\text{Bi}_4\text{O}_7$ 结构与性能的影响

### 3.2.1. 晶体结构稳定性

根据前面对不同碱浓度条件下所得样品性能的比较, 本文选取在 1 M 碱浓度下制备的  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  样品进行后续退火处理。为了考察退火温度对材料晶体结构稳定性的影响, 对不同温度下退火后的样品进行了 XRD 表征, 结果如图 7 所示。由图可以看出, 退火温度会明显影响  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  的物相组成。在  $200^\circ\text{C}\sim 240^\circ\text{C}$  范围内, 各样品的 XRD 衍射峰位置和相对强度都与标准  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  的特征衍射峰基本一致, 没有检测到明显杂质峰, 这说明在这一温度范围内, 退火处理不会明显改变  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  的主体晶相结构。当退火温度升高到  $250^\circ\text{C}$  时, 样品的 XRD 谱图开始发生变化, 除了原有衍射峰之外, 还出现了新的衍射峰, 其峰位可归属于  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  相。这说明温度过高时,  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  已开始发生相转变, 并逐渐向  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  转化。由此说明,  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  对退火温度较为敏感, 后续退火温度应控制在其晶相能够稳定存在的范围内。

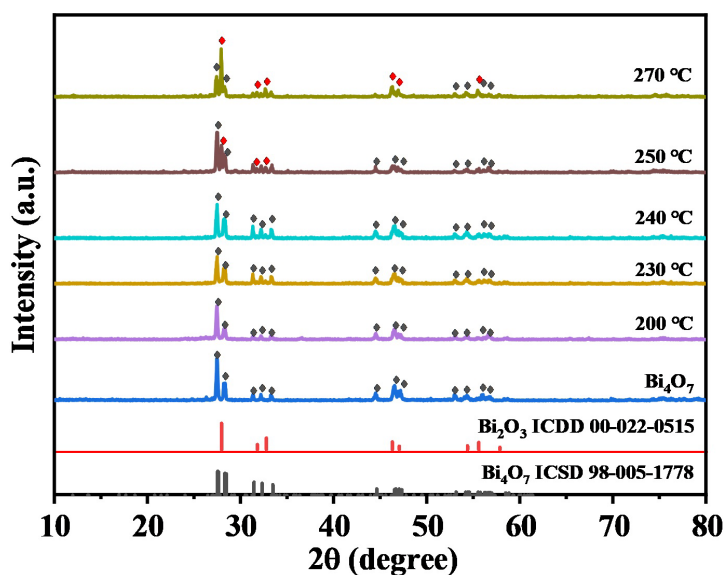
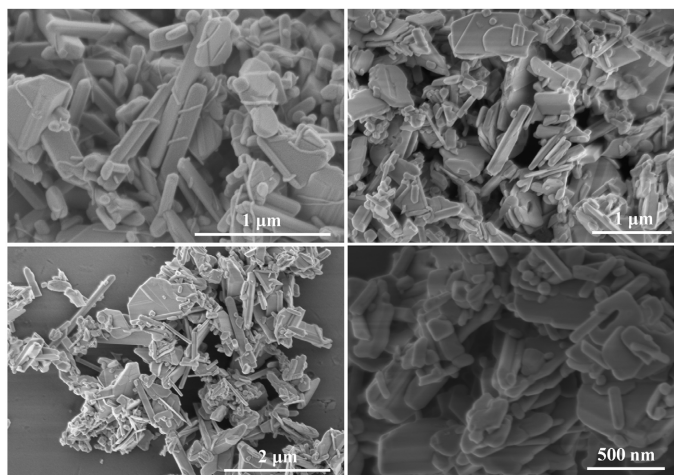


Figure 7. Full XRD patterns of  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  after annealing at different temperatures  
图 7. 不同退火温度处理后  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  的 XRD 全谱图

SEM 结果表明(如图 8 所示), 不同退火温度处理后的  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  样品在整体形貌无明显差别, 均表现为片状和棒状共存的混合结构。这说明在本研究所设定的退火温度范围内, 样品的基本形貌没有发生明显变

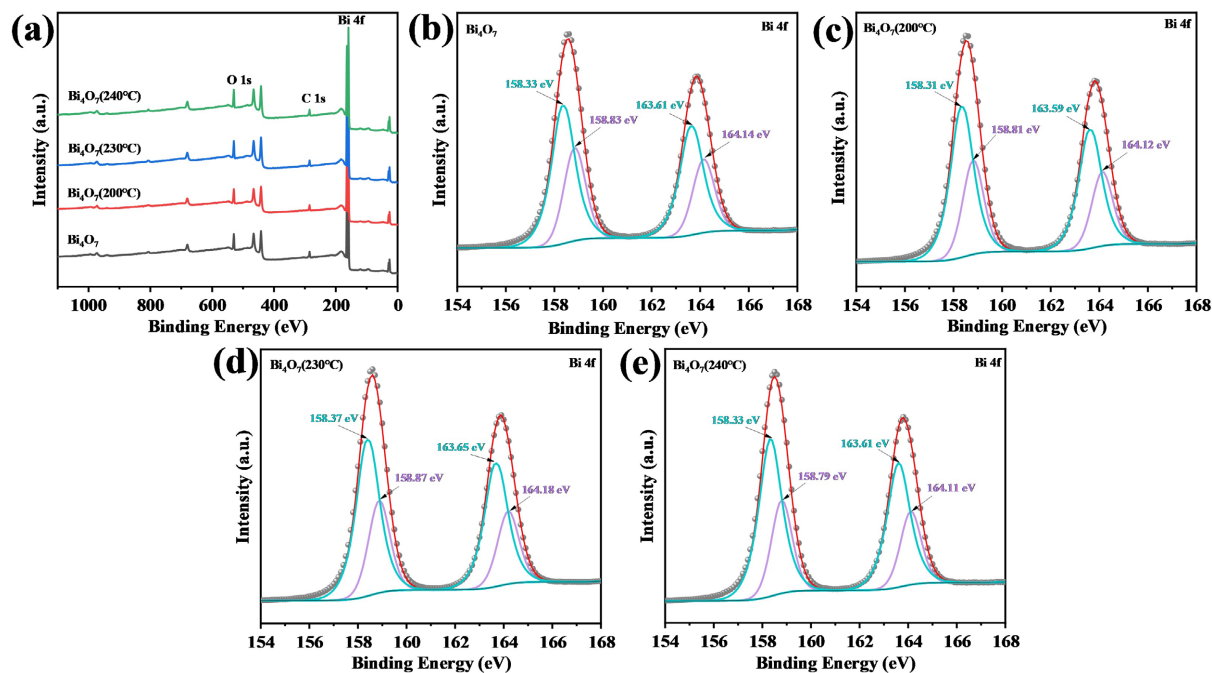
化, 也没有出现团聚或塌陷现象。不过, 随着退火温度的升高, 样品表面仍然出现了一些微小的变化, 可以看出, 材料表面由原来较为平整、圆滑的状态逐渐变得较为粗糙, 同时部分片状和棒状结构的尺寸略有减小。这说明退火过程会在一定程度上引起样品表面的局部重构和收缩, 这种变化可能与表面原子重新排列、局部缺陷增多以及晶格氧脱除有关[15]-[17]。



**Figure 8.** SEM images of samples prepared under different annealing temperatures: (a)  $\text{Bi}_4\text{O}_7$ ; (b)~(d) Annealed  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  samples (200°C, 230°C, 240°C)

**图 8.** 不同退火温度条件下制备的样品 SEM 谱图: (a)  $\text{Bi}_4\text{O}_7$ ; (b)~(d)  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  退火后样品(200°C, 230°C, 240°C)

### 3.2.2. 价态分布与缺陷结构演化



**Figure 9.** XPS spectra of  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  samples at different annealing temperatures: (a) Full spectrum; (b)~(e) Bi 4f high-resolution XPS spectra ((b) Unannealed; (c) 200°C; (d) 230°C; (e) 240°C)

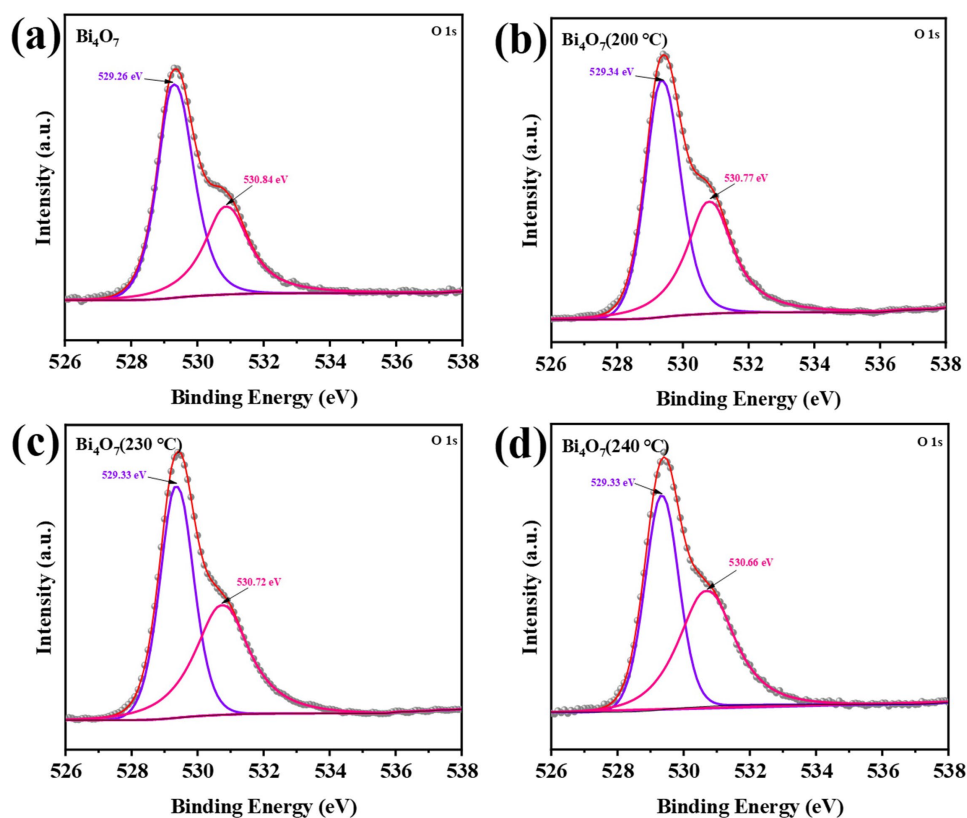
**图 9.** 不同退火温度下  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  样品的 XPS 谱图: (a) 全谱图; (b)~(e) Bi 4f 高分辨 XPS 谱图((b) 未退火; (c) 200°C; (d) 230°C; (e) 240°C)

图 9 给出了不同退火温度下  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  样品的 Bi 4f 高分辨 XPS 谱图。各样品中均可分辨出  $\text{Bi}^{3+}$  和  $\text{Bi}^{5+}$  特征峰, 这说明  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  在退火处理前后表面始终保持着混合价态特征。随着退火温度的升高,  $\text{Bi}^{5+}$  峰强度逐渐减弱,  $\text{Bi}^{3+}$  峰强度逐渐增强, 样品表面价态分布也随之发生变化。半定量分析结果显示(表 3),  $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^{5+}$  比值由未退火样品的 1.756, 增加至 200°C 时的 1.882、230°C 时的 1.982 和 240°C 时的 2.035。在  $\text{H}_2/\text{Ar}$  还原气氛下, 更高温度的退火处理会推动  $\text{Bi}^{5+}$  向  $\text{Bi}^{3+}$  的转变, 表面高价态铋物种相应减少。这样的变化会继续影响材料的电子结构和载流子行为[18], 并对  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  的近红外吸收特性及光催化性能产生影响[10]。

**Table 3.** XPS semi-quantitative analysis results of Bi element valence state distribution in  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  samples under different annealing temperature conditions

**表 3.** 不同退火温度条件下  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  样品中 Bi 元素价态分布的 XPS 半定量分析结果

样品	Bi (+3/+5)
$\text{Bi}_4\text{O}_7$	1.756
$\text{Bi}_4\text{O}_7$ (200°C)	1.882
$\text{Bi}_4\text{O}_7$ (230°C)	1.982
$\text{Bi}_4\text{O}_7$ (240°C)	2.035



**Figure 10.** O 1s high-resolution XPS spectra of  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  samples at different annealing temperatures: (a) Unannealed; (b) 200°C; (c) 230°C; (d) 240°C

**图 10.** 不同退火温度下  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  样品的 O 1s 高分辨 XPS 谱图: (a) 未退火; (b) 200°C; (c) 230°C; (d) 240°C

图 10 显示了不同退火温度下  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  样品的 O 1s 高分辨 XPS 谱图。根据峰拟合结果, 退火温度从 200°C 升高到 240°C 时, 样品中氧空位的比例由 42.8% 上升至 50.1% (表 4)。这说明, 随着退火温度的升高,  $\text{Bi}_4\text{O}_7$

表面的氧空位逐渐增多。在一定温度范围内, 较高的退火温度更容易促进晶格氧脱除, 所以材料表面的氧空位缺陷浓度也随之增加[19]。由此可以看出, 退火处理对  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  的缺陷结构有明显的调控作用[16]。

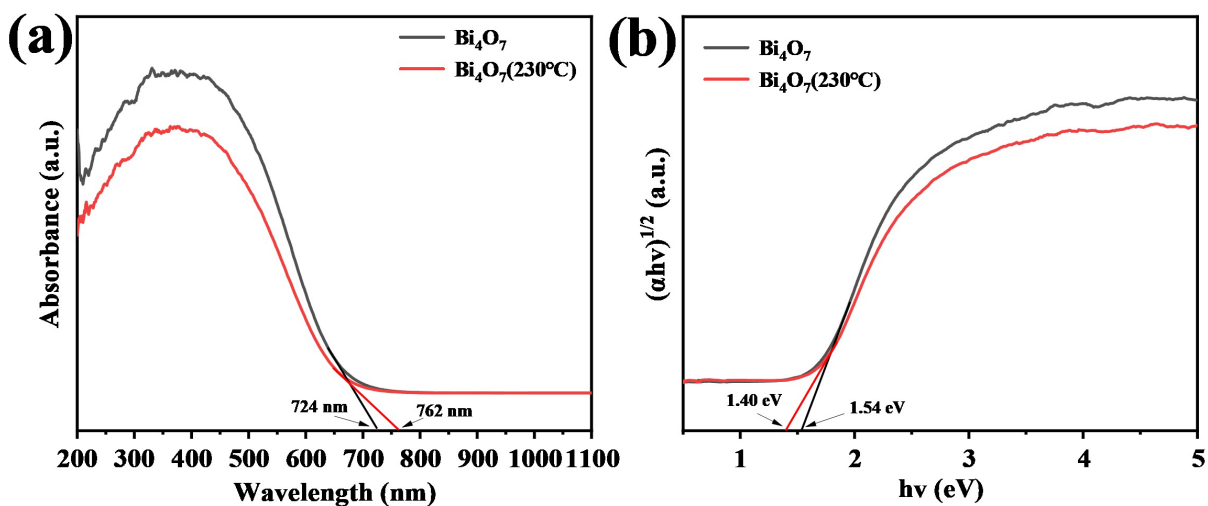
**Table 4.** XPS semi-quantitative analysis results of the chemical state distribution of O element in  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  samples at different annealing temperatures

**表 4.** 不同退火温度下  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  样品中 O 元素化学状态分布的 XPS 半定量分析结果

样品	氧空位比例 $O_v/(O_v + O_{\text{Latt}})$
$\text{Bi}_4\text{O}_7$	0.380
$\text{Bi}_4\text{O}_7$ (200°C)	0.428
$\text{Bi}_4\text{O}_7$ (230°C)	0.461
$\text{Bi}_4\text{O}_7$ (240°C)	0.501

### 3.2.3. 光吸收性能与光催化活性增强

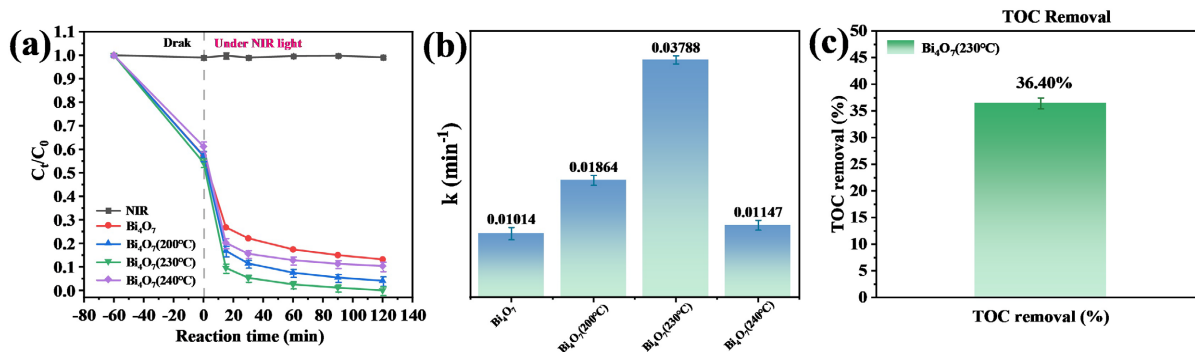
为探究退火处理对材料光吸收性能及带隙宽度的影响, 对材料进行了 DRS 表征。图 11 显示了退火处理前后  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  样品的 UV-Vis-NIR 吸收光谱和对应的 Tauc 曲线。可以看出, 未退火样品的光吸收边位于 724 nm, 带隙宽度约为 1.54 eV。经过 230°C 退火后, 样品的光吸收边红移到 762 nm, 带隙宽度减小到约 1.40 eV。这说明退火处理会影响  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  的电子结构, 使带隙变窄, 也增强了材料对近红外光的吸收能力。



**Figure 11.** Comparison of near-infrared absorption properties between annealed and unannealed  $\text{Bi}_4\text{O}_7$ : (a) Absorption spectra; (b) Tauc curve

**图 11.** 退火与未退火的  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  的近红外吸收性能比较: (a) 吸收光谱; (b) Tauc 曲线

图 12 展示了不同退火温度下  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  样品对 SDZ 的近红外光催化降解性能。可以看出, 未退火样品在近红外光照射 120 分钟后, SDZ 的降解率为 86.82%, 对应的速率常数为  $0.01014 \text{ min}^{-1}$ 。退火后, 样品的催化活性都有所提高。其中, 230°C 温度下的退火样品表现最好, 降解率达到 100%, 速率常数为  $0.03788 \text{ min}^{-1}$ , 约为未退火样品的 3.74 倍。相比之下, 200°C 和 240°C 温度下的退火样品的降解率分别为 95.95% 和 89.64%, 速率常数分别为  $0.01864 \text{ min}^{-1}$  和  $0.01147 \text{ min}^{-1}$ , 均低于 230°C 样品。对  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  (230°C) 处理后的 SDZ 溶液进行 TOC 检测, 检测结果表明该样品的矿化率达到 36.40%。这说明它不仅能够有效降解 SDZ, 还具有一定的深度氧化能力。



**Figure 12.** Near-infrared photocatalytic performance of  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  toward SDZ at different annealing temperatures: (a) Degradation curves; (b) Degradation rate constants; (c) TOC removal rate of  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  (230°C)

**图 12.** 不同退火温度下  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  对 SDZ 的近红外光催化性能: (a) 降解曲线; (b) 降解速率常数; (c)  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  (230°C) 的 TOC 去除率

为进一步评价本文所得最优样品  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  (230°C) 的近红外光催化水平, 表 5 将其与近年来报道的代表性近红外或可见-近红外响应光催化体系进行了横向比较。

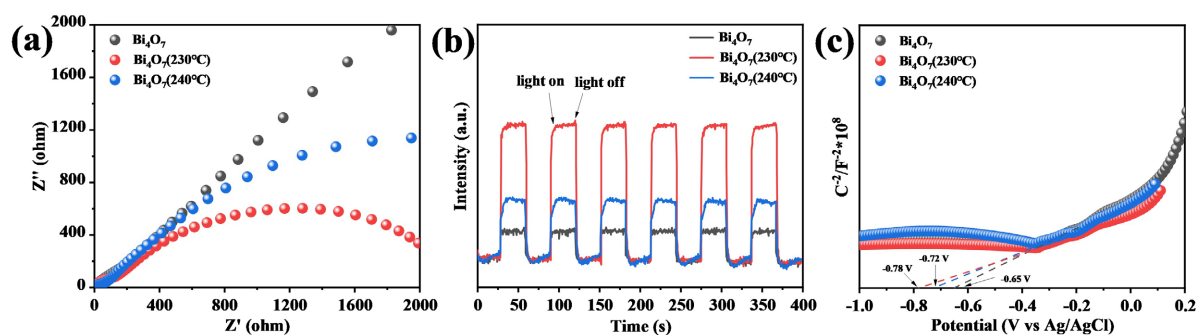
**Table 5.** Comparison of the performance of the optimal  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  sample in this study with representative photocatalytic systems  
**表 5.** 本研究最优  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  样品与代表性光催化体系的性能比较

污染物	催化剂	实验条件	主要结论	参考文献
TC	BW-ZnWO <sub>4-x</sub>	NIR (>700 nm); [TC] = 20 mg/L; [Catalyst] = 0.2 g/L	Degradation rate 83% (60 min)	[20]
TCH	YF <sub>3</sub> : Yb <sup>3+</sup> , Tm <sup>3+</sup> /Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub>	NIR (>800 nm); [TCH] = 10 mg/L; [Catalyst] = 0.5 g/L	Degradation rate 51.6% (4 h); k = 0.00254 min <sup>-1</sup>	[21]
Rhodamine (RB)	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> -Ovs-0.03	NIR (700 nm); [RB] = 10 mg/L; [Catalyst] = 0.5 g/L	Degradation rate 78.2% (8 h); k = 0.200 h <sup>-1</sup>	[22]
SDZ	Au-BiOBr-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Vis (>420 nm); [SDZ] = 20 mg/L; [Catalyst] = 1.0 g/L	Degradation rate 100% (2 h); k = 0.00254 min <sup>-1</sup>	[23]
SDZ	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /carbon dots nanosheets (CCN-NS)	Vis (420 nm); [SDZ] = 2.5 mg/L; [Catalyst] = 0.4 g/L	Degradation rate 97.82% (60 min); k = 0.063 min <sup>-1</sup>	[24]
SDZ	紫外修饰 Bi <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Ni-50	Vis (420 nm); [SDZ] = 20 mg/L; [Catalyst] = 1.0 g/L	Degradation rate approx. 97% (60 min)	[25]
SDZ	$\text{Bi}_4\text{O}_7$ (230°C)	NIR (>700 nm); [SDZ] = 10 mg/L; [Catalyst] = 1.0 g/L	Degradation rate 97.47% (60 min); k = 0.03788 min <sup>-1</sup> ; TOC removal rate 36.4%	This work

### 3.2.4. 光电化学性能分析

通过电化学阻抗谱、瞬态光电流响应和 Mott-Schottky 曲线分析, 可以从电荷传输和能带结构两个方面说明  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  光催化性能提升的原因[12]。图 13(a)为不同退火温度下  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  样品的电化学阻抗谱。与未退

火样品相比, 退火后各样品的半圆直径均相对减小, 其中 230°C 温度下退火样品的半圆直径最小, 说明它的电荷传输阻抗最低[26]。图 13(b) 为不同退火温度下  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  样品的瞬态光电流响应曲线。可以看出, 230°C 温度下退火样品的光电流响应同样最强, 而且在多次开关光过程中保持较好的稳定性, 说明它的光生载流子分离效率也更高[27]。图 13(c) 为不同退火温度下  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  样品的 Mott-Schottky 曲线。所有样品都呈正斜率, 说明它们均属于 n 型半导体[28]。与其他样品相比, 230°C 温度下退火样品的平带电势明显负移, 表明其导带位置下移, 电子结构得到优化, 更有利于光催化反应的进行[29]。



**Figure 13.** Photoelectrochemical performance of  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  at different annealing temperatures: (a) Electrochemical impedance spectroscopy (EIS); (b) Photocurrent response; (c) Mott-Schottky analysis

**图 13.** 不同退火温度下  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  的光电化学性能: (a) 电化学阻抗(EIS); (b) 光电流响应; (c) Mott-Schottky 分析

### 3.3. 价态 - 缺陷协同平衡机制讨论

综合碱浓度与退火温度调控结果可知,  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  的近红外光催化活性并非由单一因素决定, 而是受  $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^{5+}$  价态分布与氧空位浓度的协同影响。两种调控路径对价态演化呈现相反趋势, 其本质源于反应环境与作用机制的差异。在水热体系中, 随着  $\text{NaOH}$  浓度的升高, 溶液碱性增强,  $\text{Bi}$  物种周围的氧配位环境发生变化, 从而影响其配位状态并有利于氧空位的形成; 同时, 高价态  $\text{Bi}^{5+}$  在富氧配位环境中更易被稳定, 在一定程度上抑制其向  $\text{Bi}^{3+}$  的转化, 使  $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^{5+}$  比值下降[16]。相比之下,  $\text{H}_2/\text{Ar}$  气氛下的退火过程可归因于“热还原 - 脱氧”机制, 高温促进晶格氧脱除并形成氧空位, 同时促使部分  $\text{Bi}^{5+}$  向  $\text{Bi}^{3+}$  转化, 使  $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^{5+}$  比值升高。因此, 碱浓度调控与退火调控分别对应“稳定高价态”与“促进低价化”的不同路径。

基于上述结果, 本文提出“价态 - 缺陷协同平衡”模型:  $\text{Bi}^{5+}$  物种与氧空位的协同作用有助于调节  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  的电子结构, 从而维持其较窄带隙并增强近红外光吸收能力; 适量氧空位则有利于引入缺陷能级并促进光生载流子的分离与迁移。然而, 当氧空位浓度过高且价态分布与缺陷结构未能实现有效匹配时, 电子结构会被过度扰动, 进而导致光吸收减弱和载流子复合加剧。相比之下, 在适度还原退火条件下,  $\text{Bi}^{5+}$  向  $\text{Bi}^{3+}$  的部分转化与氧空位生成协同发生, 在不破坏主体晶相的前提下实现价态分布与缺陷浓度的重新调节, 使体系达到更优的协同平衡。其中, 230°C 温度下退火后的样品更接近这一最优状态, 因此表现出最佳的近红外光催化活性。综上,  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  近红外光催化性能的提升依赖于价态分布与缺陷结构的协同优化, 而非单一结构参数的增加。

## 4. 结论

本文以  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  为研究对象, 通过调控水热反应中的碱浓度和后续退火温度, 实现了材料结构、价态分布和缺陷特征的调节。结果表明, 1~2 M 碱浓度条件下更有利于制得纯相  $\text{Bi}_4\text{O}_7$ ; 在不同碱浓度样品中, 1 M  $\text{NaOH}$  浓度下制备的  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  表现出最佳近红外光催化活性, 对磺胺嘧啶的降解率可达 91.67%, 降解

速率常数为  $0.01404 \text{ min}^{-1}$ , 矿化率为 16.57%。在此基础上, 经过  $230^\circ\text{C}$  的退火处理所得样品表现出更优的综合性能, 其光吸收边红移至  $762 \text{ nm}$ , 带隙缩小至  $1.40 \text{ eV}$ , 对磺胺嘧啶的降解率在更少的催化剂用量下可达到 100%, 降解速率常数为  $0.03788 \text{ min}^{-1}$ , 矿化率提升到 36.40%。结合 XPS、DRS 和光电化学测试结果可知, 适当的  $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^{5+}$  比例与氧空位浓度有利于优化能带结构、促进光生载流子的分离与迁移, 从而提升  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  的近红外光催化性能。这项工作先通过改变合成参数实现了  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  的可控合成, 再对优势材料进行退火后处理, 有效完成了  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  结构与性能的协同优化, 也为混合价态铋氧化物近红外响应光催化材料的设计与性能提升提供了实验依据。

## 参考文献

- [1] Li, J., Zhao, L., Feng, M., Huang, C. and Sun, P. (2021) Abiotic Transformation and Ecotoxicity Change of Sulfonamide Antibiotics in Environmental and Water Treatment Processes: A Critical Review. *Water Research*, **202**, Article ID: 117463. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117463>
- [2] Ottosen, C.F., Bjerg, P.L., Kümmel, S., Richnow, H.H., Middeldorp, P., Draborg, H., *et al.* (2024) Natural Attenuation of Sulfonamides and Metabolites in Contaminated Groundwater—Review, Advantages and Challenges of Current Documentation Techniques. *Water Research*, **254**, Article ID: 121416. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2024.121416>
- [3] Qiao, L., He, L., Gao, F., Huang, Z., Bai, H., Wang, Y., *et al.* (2025) Deciphering Key Traits and Dissemination of Antibiotic Resistance Genes and Degradation Genes in Pharmaceutical Wastewater Receiving Environments. *Water Research*, **275**, Article ID: 123241. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2025.123241>
- [4] Byrnes, N.A., Silvester, R., Cross, G., Weightman, A.J., Jones, D.L. and Kasprzyk-Hordern, B. (2025) Assessing the Risk of Antimicrobial Resistance and Potential Environmental Harm through National-Scale Surveillance of Antimicrobials in Hospital and Community Wastewater. *Environment International*, **202**, Article ID: 109606. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2025.109606>
- [5] Sun, Y., Guo, Q., Sun, F., Rao, W., Zhang, J., Song, L., *et al.* (2025) Anaerobic Dynamic Membrane Bioreactor Treating Swine Wastewater: Fate of Sulfonamide Antibiotics and Heavy Metals with Their Effect on Filtration Performance. *Journal of Hazardous Materials*, **489**, Article ID: 137718. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2025.137718>
- [6] Zhang, Q., Zheng, D., Bai, B., Ma, Z. and Zong, S. (2024) Insight into Antibiotic Removal by Advanced Oxidation Processes (AOPs): Performance, Mechanism, Degradation Pathways, and Ecotoxicity Assessment. *Chemical Engineering Journal*, **500**, Article ID: 157134. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.157134>
- [7] Davies, K.R., Cherif, Y., Pazhani, G.P., Anantharaj, S., Azzi, H., Terashima, C., *et al.* (2021) The Upsurge of Photocatalysts in Antibiotic Micropollutants Treatment: Materials Design, Recovery, Toxicity and Bioanalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **48**, Article ID: 100437. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2021.100437>
- [8] Han, C., Kundu, B.K., Liang, Y. and Sun, Y. (2024) Near-Infrared Light-Driven Photocatalysis with an Emphasis on Two-Photon Excitation: Concepts, Materials, and Applications. *Advanced Materials*, **36**, Article ID: 2307759. <https://doi.org/10.1002/adma.202307759>
- [9] Jiang, L., Yang, J., Zhou, S., Yu, H., Liang, J., Chu, W., *et al.* (2021) Strategies to Extend Near-Infrared Light Harvest of Polymer Carbon Nitride Photocatalysts. *Coordination Chemistry Reviews*, **439**, Article ID: 213947. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213947>
- [10] Liu, J., Guo, S., Wu, H., Zhang, X., Li, J. and Zhou, K. (2021) Synergetic Effects of  $\text{Bi}^{5+}$  and Oxygen Vacancies in Bismuth(V)-Rich  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  Nanosheets for Enhanced Near-Infrared Light Driven Photocatalysis. *Journal of Materials Science & Technology*, **85**, 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.01.022>
- [11] Huang, S., Tian, F., Dai, J., Tian, X., Li, G., Liu, Y., *et al.* (2021) Highly Efficient Degradation of Chlorophenol over Bismuth Oxides upon Near-Infrared Irradiation: Unraveling the Effect of Bi-O-Bi-O Defects Cluster and  $^1\text{O}_2$  Involved Process. *Applied Catalysis B: Environmental*, **298**, Article ID: 120576. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120576>
- [12] Liu, J., Zhang, Z., Lin, J., Zhen, L., Jiang, Q., Shi, J., *et al.* (2025) Oxygen Vacancy-Modified Fast Charge Transport Channels at the Interface of Bismuth S-Scheme Heterojunctions Promoting Photocatalytic Performance. *Chemical Engineering Journal*, **506**, Article ID: 159887. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.159887>
- [13] Tian, Y., Li, J., Zheng, H., Guan, X., Zhang, X. and Zheng, X. (2022) Synthesis and Enhanced Photocatalytic Performance of  $\text{Ni}^{2+}$ -Doped  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  Nanorods with Broad-Spectrum Photoresponse. *Separation and Purification Technology*, **300**, Article ID: 121898. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121898>
- [14] Yang, R., Qin, F., Zheng, S., Hu, C., Ma, Y., Liang, B., *et al.* (2022) Fabrication of Full-Spectrum Response  $\text{Bi}_2\text{O}_4/\text{BiO}_{2-x}$  Heterojunction as High-Performance Photocatalyst for Organic Pollutants Removal by a Two-Step Hydrothermal Method.

- Journal of Materials Science*, **57**, 2467-2482. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-06788-z>
- [15] Zhu, Z., Zhao, X., Xiao, X., Xu, C., Zuo, X. and Nan, J. (2022) Mechanistic Insights into the Formation of Surface Oxygen Vacancies with Controllable Concentration and Long-Term Stability in Small-Molecule Bonded Bismuth-Based Semiconductor Hybrid Photocatalyst. *Journal of Colloid and Interface Science*, **625**, 109-118. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.06.016>
- [16] Tian, J., Li, J., Guo, Y., Liu, Z., Liu, B. and Li, J. (2024) Oxygen Vacancy Mediated Bismuth-Based Photocatalysts. *Advanced Powder Materials*, **3**, Article ID: 100201. <https://doi.org/10.1016/j.apmate.2024.100201>
- [17] Fang, M., Cai, Q., Qin, Q., Hong, W. and Liu, W. (2021) Mo-Doping Induced Crystal Orientation Reconstruction and Oxygen Vacancy on BiVO<sub>4</sub> Homojunction for Enhanced Solar-Driven Water Splitting. *Chemical Engineering Journal*, **421**, Article ID: 127796. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127796>
- [18] Gowsalya, L., Anjeline, C.J., Devi, P., Murugan, P. and Lakshminarasimhan, N. (2024) Impeding Conduction by Breaking the Charge Carrier Hopping in Charge-Ordered Perovskite BaBiO<sub>3</sub> (BaBi<sub>0.5</sub><sup>3+</sup>Bi<sub>0.5</sub><sup>5+</sup>O<sub>3</sub>): Experimental and Theoretical Electronic Structural Correlations. *Progress in Solid State Chemistry*, **76**, Article ID: 100478. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2024.100478>
- [19] Niu, K., Liu, Q., Liu, C., Yu, Z., Zheng, Y., Su, Y., *et al.* (2024) Unraveling the Role of Oxygen Vacancies in Metal Oxides: Recent Progress and Perspectives in NH<sub>3</sub>-SCR for Nox Removal. *Chemical Engineering Journal*, **487**, Article ID: 150714. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.150714>
- [20] Osotsi, M.I., Ling, X., Fu, S., Xiong, Y., Zhang, W. and Di, Z. (2023) Bio-Inspired ZnWO<sub>4-x</sub> Exhibiting Vacancy-Driven UV-to-NIR Photodegradation of Antibiotics in Wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **11**, Article ID: 109488. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109488>
- [21] Xue, J., Liu, Y., Xiao, W., Cao, Z. and Bi, Q. (2024) Synthesis of Near-Infrared-Activated YF<sub>3</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> Upconversion Photocatalytic Materials for the Photocatalytic Degradation of Antibiotics Based on Fluorescence Resonance Energy Transfer. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **12**, Article ID: 112799. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112799>
- [22] Ma, F., Wang, K., Zhang, Y., Lv, D., Kang, W., Zhang, W., *et al.* (2022) *In-Situ* Construction of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> Hollow Microsphere with Regulable Oxygen Vacancies for Full-Spectrum Photocatalytic Performance. *Journal of Alloys and Compounds*, **921**, Article ID: 166146. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166146>
- [23] Guan, Z., Li, Q., Shen, B., Bao, S., Zhang, J. and Tian, B. (2020) Fabrication of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Au Co-Modified BiOBr Flower-Like Microspheres with High Photocatalytic Efficiency for Sulfadiazine Degradation. *Separation and Purification Technology*, **234**, Article ID: 116100. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116100>
- [24] Duan, Y., Zhou, S., Deng, L., Shi, Z., Jiang, H. and Zhou, S. (2020) Enhanced Photocatalytic Degradation of Sulfadiazine via g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Carbon Dots Nanosheets under Nanoconfinement: Synthesis, Biocompatibility and Mechanism. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **8**, Article ID: 104612. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104612>
- [25] Ai, L., Yin, H., Wang, J., Yin, X. and Sun, H. (2024) UV-Activated Ni Ions as Electron Donors for *In-Situ* Generation of Tunable Oxygen Vacancies on the Surface of Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> with Improving Photocatalytic Activity for Sulfadiazine Degradation. *Chemical Engineering Journal*, **500**, Article ID: 156943. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.156943>
- [26] Pelicano, C.M., Li, J., Cabrero-Antonino, M., Silva, I.F., Peng, L., Tarakina, N.V., *et al.* (2024) Rational Design of a Carbon/Potassium Poly(heptazine Imide) Heterojunction for Enhanced Photocatalytic H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Evolution. *Journal of Materials Chemistry A*, **12**, 475-482. <https://doi.org/10.1039/d3ta05701a>
- [27] Wang, J., Liao, W., Tan, Y., Henrotte, O., Kang, Y., Liu, K., *et al.* (2025) Transfer Dynamics of Photo-Generated Carriers in Catalysis. *Chemical Society Reviews*, **54**, 6553-6596. <https://doi.org/10.1039/d5cs00512d>
- [28] Jiang, S., Niu, H., Sun, Q., Zhao, R., Li, N. and Cai, Y. (2024) Significant Improvement of Photocatalytic Hydrogen Evolution Performance in Covalent Organic Frameworks: Substituent Fine-Tuning. *Journal of Materials Chemistry A*, **12**, 11416-11423. <https://doi.org/10.1039/d4ta00478g>
- [29] Zhao, L., Wang, J., Yang, W., Hou, H. and Yan, R. (2023) Efficient Photoreduction of Carbon Dioxide into Carbon-Based Fuels: A Review. *Environmental Chemistry Letters*, **21**, 1499-1513. <https://doi.org/10.1007/s10311-023-01576-4>