

α -Bi₂O₃ 纳米纤维的制备及其光催化性能研究

杨帆, 姚秉华, 张亭

(西安理工大学 理学院, 陕西 西安 710048)

摘要: 采用静电纺丝法制备了 α -Bi₂O₃ 纳米纤维, 并研究了煅烧温度对其形貌和光催化活性的影响。利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、紫外可见漫反射光谱(UV-vis DRS)、热重-差热分析(TG-DTA)和 N₂ 吸附-脱附等温线(BET)等技术对样品进行了表征。以罗丹明 B(RhB)和四环素(Tc)为降解模型, 评价了 Bi₂O₃ 纳米纤维材料的光催化性能。结果表明, 前驱体复合纤维 PVP/Bi(NO₃)₃ 在空气氛围下经 450 ℃、500 ℃ 和 550 ℃ 煅烧处理后, 其产物 Bi₂O₃ 的晶型均为单斜相 α -Bi₂O₃。随着煅烧温度的升高, Bi₂O₃ 的形貌由直径较细的纤维(\sim 100 nm)逐渐变粗(\sim 150 nm), 最后断裂成球状颗粒。发现经 450 ℃ 煅烧温度处理得到的 α -Bi₂O₃ 纤维具有最佳的可见光催化活性, 在氙灯(150 W)照射下, 180 min, 对 RhB 和 Tc 的降解率分别达到 98.1% 和 94.5%。

关键词: 静电纺丝; 三氧化二铋; 纳米纤维; 光催化; 抗生素

中图分类号: O643 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-4710(2018)04-0422-06

Preparation and photocatalytic property of α -Bi₂O₃ nanofibers

YANG Fan, YAO Binghua, ZHANG Ting

(School of Sciences, Xi'an University of Technology, Xi'an 740048, China)

Abstract: α -Bi₂O₃ nanofibers were prepared by electrospinning, and with the effects of the calcination temperature on morphology and photocatalytic activity of the α -Bi₂O₃ nanofibers studied. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric differential-thermal analysis(TG-DTA), ultraviolet-visible diffuse reflection spectrum(UV-vis DRS) and N₂ adsorption desorption isotherm(BET), respectively. The photocatalytic properties of the prepared samples were evaluated by photocatalytic degradation of Rhodamine B(RhB) and tetracycline(Tc), which were used as the degradation models. The results showed that the crystal structure of Bi₂O₃ samples was all monoclinic phase α -Bi₂O₃ after calcining the composite of fiber precursor PVP/Bi(NO₃)₃ at 450 ℃, 500 ℃ and 550 ℃ in air atmosphere. In addition, the morphology of Bi₂O₃ samples was gradually changed from small diameter fiber (\sim 100 nm) to crude (\sim 150 nm), and finally broken into spherical particles at 550 ℃ with the increase of calcination temperature. It was also found that the Bi₂O₃ nanofiber obtained at 450 ℃ exhibits the excellent visible-light photocatalytic activity for the degradation of RhB and Tc with the degradation rates of 98.1% and 94.5% within 180 min under Xe lamp (150 W) irradiation.

Key words: electrospinning; Bi₂O₃; nanofiber; photocatalysis; antibiotic

一维纳米材料以其优异的磁^[1]、电^[2]、光^[3]性能以及广泛的应用如传感器^[4]、电池^[5]、功能材料^[6]等而备受关注。同时由于其比表面积大、电子-空穴对的分离效率高等特点在光催化领域也有较多研究。

Bi₂O₃ 是一种先进的功能材料, 具有 α 、 β 、 γ 等多种晶体结构, 其带隙在 2.6~2.8 eV 之间, 属窄带隙半导体氧化物。研究表明, Bi₂O₃ 的形貌和结构对其性能有较大影响, 为获得性能优异的 Bi₂O₃ 粉体, 许

收稿日期: 2017-07-31

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21276208); 陕西省尾矿资源综合利用重点实验室(商洛学院)开放基金资助项目(2014SKY-WK003)

作者简介: 杨帆, 男, 硕士生, 研究方向为纳米光催化材料。E-mail: 1344837934@qq.com

通讯作者: 姚秉华, 男, 博士, 教授, 博导, 主要研究方向为纳米光催化材料。E-mail: bhyao@xaut.edu.cn

多学者在形貌控制方面进行了大量研究,如三维网^[7]、空心球^[8]、纳米片^[9]、纳米棒^[10]、纳米纤维^[11]等。其中,纳米纤维由于其比表面积大、表面能高和表面活性强等特点而备受人们关注。Park 等^[12]在 Bi-Al 共溅射膜上生长了铋纳米线,进而在低压氧化气氛下制得具有单晶结构的 Bi₂O₃ 纳米纤维。Shen 等^[13]使用 Bi(S₂CNEt₂)₃ 前驱体,采用化学气相沉积法制得直径在 50~100 nm 之间、长度几十微米的 Bi₂O₃ 纳米纤维。李跃军等^[14]以聚丙烯腈(PAN)和硝酸铋作为先驱体,采用溶胶-凝胶法与静电纺丝技术相结合的方法制备 Bi₂O₃ 纳米纤维,发现纳米纤维的直径、晶型和光催化性能与烧结温度有关。在 500 °C 煅烧的产物为纯 β -Bi₂O₃ 相(四方晶型),其光催化活性最好,在 50 W 高压汞灯下,120 min,罗丹明 B(RhB)脱色率达 95.1%,TOC 去除率为 48.7%。随着煅烧温度升高,产物 Bi₂O₃ 由 β 相向 α 相(单斜晶型)转变,纤维直径变粗,光催化活性下降。Wang 等^[15]以 PAN 和硝酸铋为先驱体,用静电纺丝技术制备了 PAN/Bi(NO₃)₃ 前驱体纤维,探讨了不同煅烧温度下 Bi₂O₃ 的晶型和光催化性能。研究发现在空气氛围 500 °C 煅烧时其产物为 β -Bi₂O₃ 相纳米纤维,而在 550 °C 和 600 °C 煅烧时,除 β -Bi₂O₃ 相外,还有少量 α -Bi₂O₃ 相。在高压汞灯(50 W, 主波长 313 nm)下,120 min, RhB 降解率分别为 93%(500 °C)、54%(550 °C) 和 35%(600 °C), Bi₂O₃ 纤维的光催化活性随热处理温度的升高而降低。虽然 Bi₂O₃ 纳米纤维的制备方法较多,但大都集中在对 β -Bi₂O₃ 相的性能研究,迄今采用静电纺丝技术并通过煅烧温度对 α -Bi₂O₃ 形貌的控制及可见光催化活性的研究鲜有报道。本工作以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)以及硝酸铋为先驱体,采用静电纺丝技术制备了 PVP/Bi(NO₃)₃ 复合纤维,进而对所制备的样品在不同温度下进行高温处理,探讨了煅烧温度(450 °C~550 °C)对 α -Bi₂O₃ 纳米材料形貌及可见光催化活性的影响,获得 α -Bi₂O₃ 纳米纤维静电纺丝法制备的最佳条件,并以罗丹明 B(RhB)和四环素(Tc)为降解模型,对所制备的样品进行了光催化性能评价。

1 实验

1.1 试剂

硝酸铋(Bi(NO₃)₃ · 5H₂O, AR, 天津科密欧化学试剂有限公司)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP K30, AR, 天津市大茂化学试剂厂)、N, N-2-甲基甲酰胺(DMF, AR, 天津市大茂化学试剂厂)、冰乙酸

(HAc, AR, 天津市大茂化学试剂厂)、罗丹明 B(RhB, AR, 国药集团化学试剂有限公司)、四环素(Tc, AR, 广州白云山制药有限公司)。全部实验使用超纯去离子水。

1.2 Bi₂O₃ 纳米纤维的制备

取 4.0 g PVP 溶于 10 mL DMF 中,磁力搅拌溶解,记为 A 溶液。另取 5.0 g Bi(NO₃)₃ · 5H₂O 于 10 mL HAc 和 DMF 的混合液(V:V=1:1)中,磁力搅拌溶解,得溶液 B。在室温下按 1:1(体积比)比例将 A 液与 B 液混合,搅拌 2 h,得到淡黄色澄清透明纺丝先驱体溶液。其次,将先驱体溶液置于 20 mL 注射器中,以不锈钢针头为正极,以铝箔作为负极及收集器进行纺丝,纺丝距离为 12 cm,纺丝电压为 18 kV,纺丝速度为 0.24 mL/h。最后,将制得的 PVP/Bi(NO₃)₃ 复合纳米纤维置于马弗炉中进行高温处理,升温速率为 1 °C/min。当温度分别升至 450 °C、500 °C、550 °C 时,保温 1 h,然后自然降温至室温,得黄色 Bi₂O₃ 样品。

1.3 Bi₂O₃ 纳米纤维的表征

采用 JSM-6700F 型扫描电子显微镜(日本电子株式会社)进行样品的表面形貌表征;采用 XRD-7000 型 X 射线衍射仪(日本岛津公司)对样品的晶体结构进行分析,X 射线源为 Cu K α 线,扫描速率 10°/min,波长 $\lambda=0.154\text{ }05\text{ nm}$,加速电压为 40 kV,电流为 30 mA,扫描范围 2θ 为 10°~80°;紫外可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)采用 TU-1901 型双光束紫外可见光分光光度计(北京普析通用仪器有限公司)检测;采用 DTG-60AH 型差热热重分析仪(日本岛津公司)对复合纤维的去模板过程进行了 TG-DTA 分析;采用 JW-BK122W 型静态氮吸附仪(北京精微高博仪器有限公司)测定样品比表面积及孔径分布。

1.4 Bi₂O₃ 纳米纤维光催化性能评价

光催化实验在自制的光催化反应器中进行。光催化反应器由光源(氘灯, 150 W),石英试管(长 22.0 cm, 直径为 2.0 cm, 距离光源 10.0 cm)、冷阱、通气管等构成。光催化反应时,将通气管插入石英管底部,通入空气以维持催化剂悬浮于降解液中。在石英反应管中加入被降解液 50 mL 和 0.050 g 光催化剂,在无光照下通气暗吸附 30 min 后,开启光源并开始计时,每隔一定时间取样、离心,随后取上层清液测定被降解物在最大吸收波长处的吸光度。根据 Lambert-Beer 定律,测定上清液中被降解物的浓度,以 c_t/c_0 的大小进行 α -Bi₂O₃ 纳米纤维光催化剂的光催化性能评价,其中 c_0 为被降解物质的起始

质量浓度(mg/L), c_t 为反应 t 时间被降解物质的质量浓度(mg/L)。

2 结果与讨论

2.1 SEM分析

图1为静电纺丝PVP/Bi(NO₃)₃复合纳米纤维(前驱体纤维)以及不同煅烧温度下Bi₂O₃样品的SEM照片。由图1(a)可知,前驱体纤维直径约为200 nm,并且长径比较大,表面光滑。热处理后纤维明显变短,且表面变得相对粗糙,这主要是因为热处理过程中支撑体发生氧化而被除去,导致体积缩小,同时氧化过程产生的气体会使纤维变得粗糙,会使纤维的比表面积增大,有利于光催化的进行。当煅烧温度在450℃(图1(b))和500℃(图1(c))时,纤维形貌明显且较为均匀,500℃时的纤维(直径约150 nm)较450℃时粗(直径约100 nm),550℃时纤维断裂变成了相对光滑的球状颗粒。这是由于起初形成的Bi₂O₃纳米小晶粒之间随着煅烧温度的升高不断融合,促使晶粒不断长大,导致纤维逐渐变粗,继续升高温度至550℃时,出现纤维熔断,形成球状Bi₂O₃颗粒。

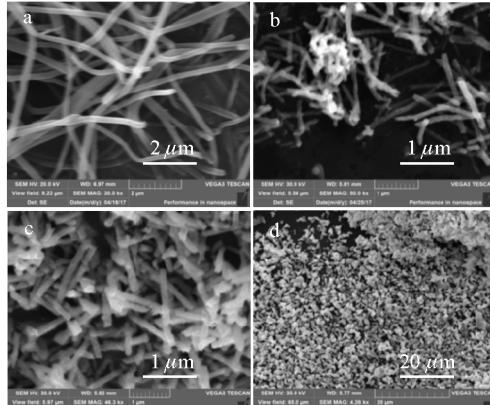


图1 前驱体纤维(a)及在450℃(b)、500℃(c)和550℃(d)煅烧温度下所制Bi₂O₃样品的SEM照片

Fig. 1 SEM images of the precursor nanofibers (a) and Bi₂O₃ samples calcined at 450 °C (b), 500 °C (c) and 550 °C (d)

2.2 XRD分析

图2为不同煅烧温度下Bi₂O₃样品的XRD图谱。由图可见,在450℃、500℃和550℃煅烧温度下,在25.7°(002)、26.9°(111)、27.4°(120)、28.0°(012)、33.0°(121)、33.2°(200)、35.0°(210)、37.6°(112)、46.3°(221)、52.4°(-322)、54.8°(-241)处有明显的特征衍射峰,峰形尖锐,与单斜晶型α-Bi₂O₃标准卡片(JCPDS; No. 71-2274, $a=0.584\text{9}$, $b=0.816\text{6}$, $c=0.751\text{0}$)中的峰位相吻合,表明所制备的Bi₂O₃属单斜晶型的α-Bi₂O₃。图中没有其他

杂峰,说明所制样品α-Bi₂O₃纯度高,不含其他氧化物或盐的杂质,这与文献^[14-15]研究结果有所不同,由此说明,Bi₂O₃纳米材料的相结构不仅与煅烧温度有关,而且与前驱体组成也有很大关系。同时发现经过煅烧处理后的Bi₂O₃纳米纤维是由无数小晶粒组成,根据Scherrer公式:

$$D = \frac{K \cdot \gamma}{B \cdot \cos\theta}$$

式中: B 为实测样品衍射峰的半高宽; K 为Scherrer常数,取 $K=0.89$; D 为晶粒垂直于晶面方向的平均厚度(nm); θ 为衍射角; γ 为X射线波长。计算得到样品晶粒分别为51.2 nm(450 °C)、52.5 nm(500 °C)和56.9 nm(550 °C)。随着煅烧温度的升高,晶粒逐渐变大,这可能是因为随着温度的升高,样品的结晶度提高,小晶粒因熔点低而逐渐融合长大,最后形成较大晶粒。这与SEM的测试结果相一致。

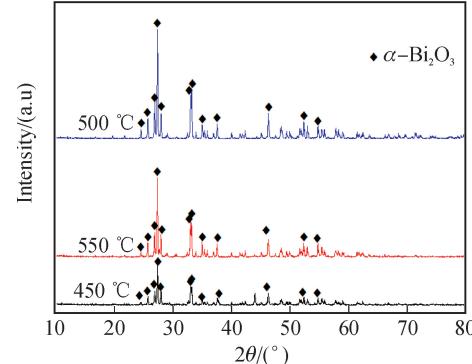


图2 不同煅烧温度Bi₂O₃样品的XRD图谱

Fig. 2 XRD patterns of the Bi₂O₃ samples calcined at different temperatures

2.3 TG-DTA分析

图3为前驱体纤维的TG-DTA曲线图。

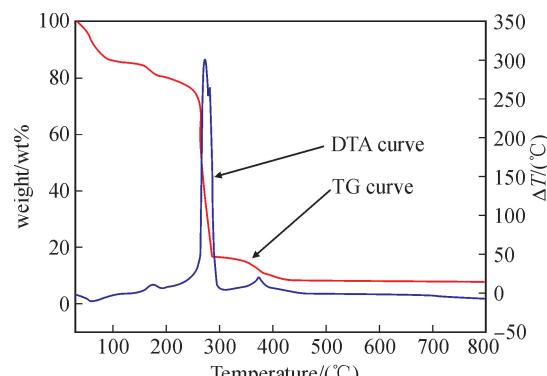


图3 前驱体纤维的TG-DTA曲线

Fig. 3 TG-DTA curves of the precursor nanofibers

由图3可以看出,样品的失重可分为四个阶段。第一阶段在30 °C~15 °C之间,失重约15.0%,由DTA曲线可以看出该阶段是一个吸热过程,主要是失去结合水或羟基脱水和溶剂的挥发;第二阶段在

150 ℃~24 ℃之间, 失重约 5.0%, 主要是残留 DMF 的去除(DMF 沸点: 153 ℃)以及有机物的初步氧化, 对应于一个放热峰; 第三阶段失重在 240 ℃~350 ℃之间, 失重约 62.0%, 主要是 PVP 的热分解失重, 对应于一个很大的放热峰; 第四阶段失重在 350 ℃~450 ℃之间, 失重约 9.0%, 主要是 Bi(OH)₃ 脱水分解生成 Bi₂O₃, 理论失重为 9.2%, 与实验结果基本吻合。375 ℃的放热峰可能是无定型 Bi₂O₃ 向单斜晶型 Bi₂O₃ 转变时的热效应。

2.4 UV-vis DRS 分析

图 4 为不同煅烧温度下 Bi₂O₃ 样品的 UV-vis DRS 图谱。由图 4(a)可知, Bi₂O₃ 样品在紫外区和可见区都有较为明显的吸收, 在本实验煅烧温度范围内, 其吸收边界没有明显差别。图 4(b)是根据 Tauc 法则得到的 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 关系曲线, 其中 $h\nu$ 是入射光子的能量, α 是样品的吸收系数。由此求得不同煅烧温度下 α -Bi₂O₃ 样品的禁带宽度分别为: 2.72 eV(450 ℃)、2.73 eV(500 ℃)、2.78 eV(550 ℃), 与文献报道 α -Bi₂O₃ 的禁带宽度 2.85 eV^[20] 相比, 减小了约 0.1 eV。三个样品的谱图趋势一致且比较靠近, 这说明煅烧温度对样品的禁带宽度影响不明显。

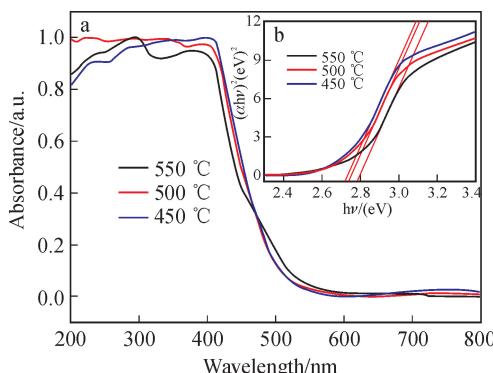


图 4 不同煅烧温度下 Bi₂O₃ 样品的 UV-vis 漫反射光谱图(a)及 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 曲线(b)

Fig. 4 UV-vis DRS of the Bi₂O₃ samples calcined at different temperatures (a) and the insert as the plots of $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ (b)

2.5 BET 分析

图 5 为 450 ℃ 和 550 ℃ 煅烧温度下 Bi₂O₃ 样品的 N₂ 吸附-脱附等温线(a)以及对应的孔径分布图(b)。从图 5 中可以看出, 样品的 N₂ 吸附-脱附等温线相似, 且都为Ⅳ类 H3 型滞后环, 这说明样品具有介孔结构。煅烧温度为 450 ℃ 的样品比表面积为 16.901 cm²/g, 平均孔径为 7.022 nm; 煅烧温度为 550 ℃ 样品比表面积为 14.058 cm²/g, 平均孔径为 4.708 nm。显然, 随着煅烧温度的升高, 样品的比表面积以及孔径均有明显的下降。这是因为煅烧温度升高有利于样品的晶粒长大, 以提高结晶度, 导致

样品的一些孔出现塌陷, 从而孔径变小。这与样品的 XRD、SEM 分析结果相一致。

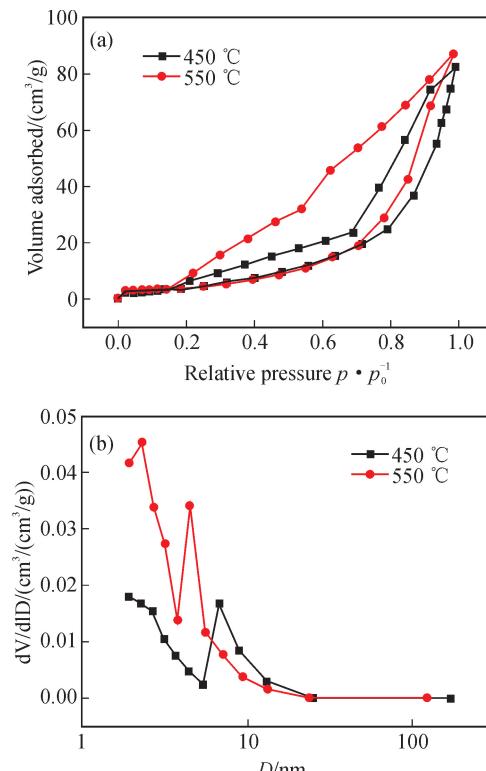


图 5 Bi₂O₃ 样品的吸(脱)附曲线(a)和孔径分布图(b)
Fig. 5 N₂ adsorption-desorption isotherm curves (a) and pore size distribution curves (b) of the Bi₂O₃ samples

2.6 光催化性能评价

以 RhB 和 Tc 的降解为模型反应, 研究了 Bi₂O₃ 样品的光催化性能。图 6(a)和 7(a)分别为煅烧温度对催化剂降解性能的影响对比图。由图 6(a)可以看出, 30 min 的暗吸附几乎相同, 说明不同煅烧温度下的三种催化剂 α -Bi₂O₃ 对 RhB 的吸附性能相差不大; 随着煅烧温度增加, Bi₂O₃ 样品的光催化降解性能在下降, 450 ℃ 煅烧的 α -Bi₂O₃ 样品的光催化性能最好, 光照 180 min, RhB 的降解率为 98.1%。根据图 6(a)数据绘制 $\ln c_0/c_t \sim t$ 曲线, 发现 $\ln c_0/c_t$ 与 t 并非直线, 说明 α -Bi₂O₃ 催化剂对 RhB 的光催化降解不服从一级动力学规律, 而服从多项式降解规律: $\ln c_0/c_t = -0.00160t^4 + 4.67 \times 10^{-4}t^3 - 5.11 \times 10^{-6}t^2 + 2.44 \times 10^{-8}t$ ($R^2 = 0.9999$, 450 ℃), $\ln c_0/c_t = -4.10 \times 10^{-4}t^2 + 2.28 \times 10^{-4}t$ ($R^2 = 0.9979$, 500 ℃) 和 $\ln c_0/c_t = 3.80 \times 10^{-3}t^2 + 2.79 \times 10^{-5}t$ ($R^2 = 0.9991$, 550 ℃)。

图 6(b)是 450 ℃ 煅烧的 α -Bi₂O₃ 样品的光催化降解 RhB 的紫外可见吸收曲线。由此可以发现, 经 180 min 降解后, RhB 的主要吸收峰几乎为零, 说明 RhB 完全被光催化降解矿化。

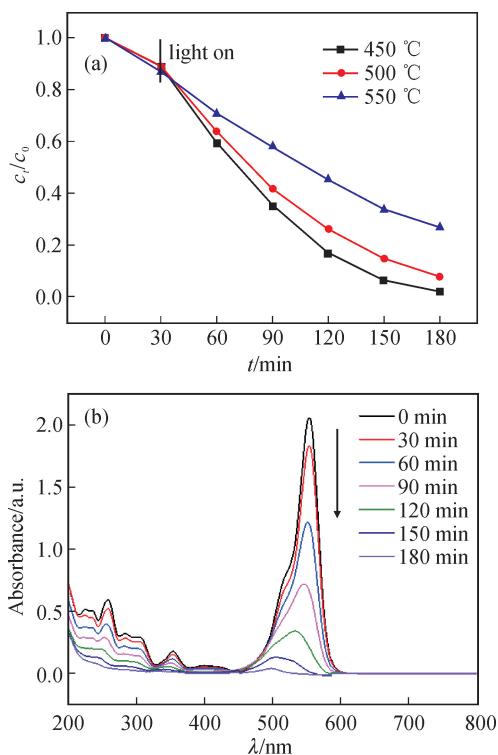


图 6 煅烧温度对光催化降解 RhB 的影响(a)
以及 RhB 的吸光度变化曲线(b)

Fig. 6 Effects of calcined temperatures on photocatalytic degradation of RhB (a) and UV-vis absorbance of RhB solution at different degradation times (b)

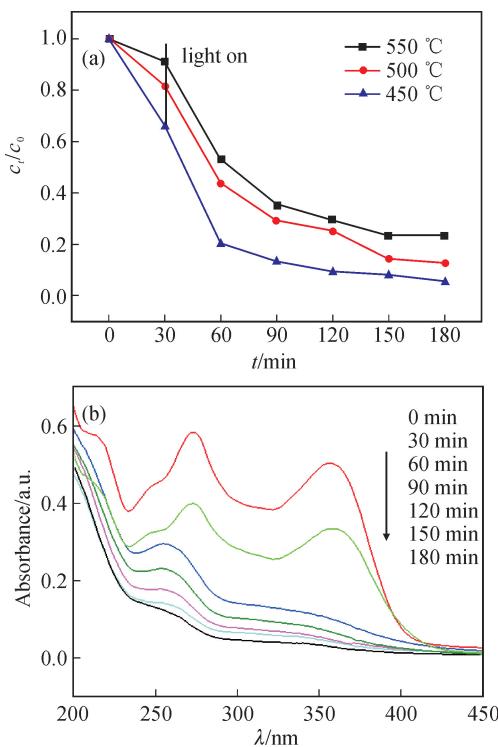


图 7 煅烧温度对光催化降解 Tc 的影响(a)
以及 Tc 的吸光度变化曲线(b)

Fig. 7 Effects of calcined temperatures on the photocatalytic degradation of Tc (a) and UV-vis absorbance of Tc solution at different degradation times (b)

由图 7(a)可以看出,三种催化剂对 Tc 均有不同的吸附性能,450 °C 煅烧后的样品表现出较好的吸附性和光催化降解性能,光照 180 min, TC 的降解率为 94.5%。

根据图 7(a)数据绘制 $\ln c_0/c_t \sim t$ 曲线,发现 $\ln c_0/c_t$ 与 t 呈良好的线性直线,说明 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 催化剂对 TC 的光催化降解服从一级动力学规律,求得不同温度下光催化降解 TC 的反应速率常数 k 分别为 $1.80 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ (450 °C)、 $1.22 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ (500 °C) 和 $9.30 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (550 °C)。

图 7(b)是 450 °C 煅烧的 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 样品的光催化降解 Tc 的紫外可见吸收曲线,由此可以看出,经 180 min 光催化降解后,目标降解物 Tc 的两个主要吸收峰的吸光度接近零,说明所制备的催化剂 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 纳米纤维具有优异的可见光催化性能,用于降解抗生素也是可行的。

3 结 论

建立了一种新的静电纺丝法制备纯单斜相 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 纳米纤维的方法,具有热处理温度低,晶型好、无杂相等优点。结果表明:以 PVP/Bi(NO₃)₃ 复合纳米纤维为前驱体纤维,在 450 °C 到 550 °C 范围内,所得产物均为 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 相纳米材料,随着煅烧温度的升高, Bi_2O_3 纳米材料的结晶度提高,纤维逐渐变粗,最后熔断变为球状颗粒; Bi_2O_3 纳米材料的比表面积和平均孔径也随煅烧温度的升高而逐渐减小;当煅烧温度为 450 °C 时, $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 纳米纤维的光催化活性最高,在氙灯照射下,180 min, RhB 和 Tc 的降解率分别达到 98.1% 和 94.5%,前者服从多项式降解规律,而后者服从一级动力学降解规律。

参 考 文 献:

- [1] THEJASWINI T V L, PRABHAKARAN D, AKHILA MAHESWARI M. Ultrasound assisted synthesis of nano-rod embedded petal designed $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ nanoparticles and their ultra-responsive visible light induced photocatalytic properties [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2017, 335: 217-229.
- [2] TAMILVANAN S, GURUMOORTHY G, THIRUMARAN S, et al. Synthesis, characterization, cytotoxicity and antimicrobial studies on Bi(III) dithiocarbamate complexes containing furfuryl group and their use for the preparation of Bi_2O_3 nanoparticles [J]. Polyhedron, 2017, 121: 70-79.
- [3] OUDGHIRI-HASSANI H, RAKASSA S, WADAANI F T A. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ nanoparticles [J]. Journal of Taibah

- University for Science, 2015, 9(4): 508-512.
- [4] HUANG Yongchao, FAN Wenjie, LONG Bei, et al. Visible light Bi₂S₃/Bi₂O₃/Bi₂O₂CO₃ photocatalyst for effective degradation of organic pollutions [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 185: 68-76.
- [5] WEI L, ZHAO T S, ZENG L, et al. Highly catalytic and stabilized titanium nitride nanowire array-decorated graphite felt electrodes for all vanadium redox flow Batteries [J]. Journal of Power Sources, 2017, 341: 318-326.
- [6] LI Zhen, ZHANG Wei, TAN Yueyue, et al. Three-dimensionally ordered macroporous β -Bi₂O₃ with enhanced electrochemical performance in a Liion battery [J]. Electrochimica Acta, 2016, 214: 103-109.
- [7] 马占营, 姚秉华, 何仰清, 等. 网状结构 Bi₂O₃ 光催化剂的合成及其光催化性能 [J]. 功能材料, 2013, 44(4): 507-516.
MA Zhanying, YAO Binghua, HE Yangqing, et al. Synthesis and photocatalytic activity of reticular Bi₂O₃ phtocatalysts [J]. Journal of Functional Materials, 2013, 44(4): 507-516.
- [8] YAN Yunhui, ZHOU Zhaoxian, CHENG Yun, et al. Template-free fabrication of α -and β -Bi₂O₃ hollow spheres and their visible light photocatalytic activity for water purification [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 605: 102-108.
- [9] KARNAN T, SAMUEL S. An novel bio-mimetic approach for the fabrication of Bi₂O₃ nanoflakes from rambutan (*Nephelium lappaceum* L.) peel extract and their photocatalytic activity [J]. Ceramics International, 2016, 42(4): 4779-4787.
- [10] SOOD S, Umar A, MEHTA S K, et al. α -Bi₂O₃ nanorods: An efficient sunlight active photocatalyst for degradation of Rhodamine B and 2, 4, 6-trichlorophenol [J]. Ceramics International, 2015, 41 (34): 3355-3364.
- [11] PEI C C, LEUNG W W F. Photocatalytic oxidation of nitrogen monoxide and o-xylene by TiO₂/ZnO/Bi₂O₃ nanofibers: Optimization, kinetic modeling and mechanisms [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 174-175: 515-525.
- [12] PARK Y W, JUNG H J, YOON S G. Bi₂O₃ nanowire growth from high-density Bi nanowires grown at a low temperature using aluminum-bismuth co-deposited films [J]. Sensors and Actuators B, 2011, 156 (2): 709-714.
- [13] SHEN Xiaoping, WU Shikui, ZHAO Hui, et al. Synthesis of single-crystalline Bi₂O₃ nanowires by atmospheric pressure chemical vapor deposition approach [J]. Physica E; Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2007, 39(1): 133-136.
- [14] 李跃军, 曹铁平, 张健. Bi₂O₃ 纳米纤维的制备、表征及光催化性能 [J]. 河北师范大学学报(自然科学版), 2011, 35(6): 598-601.
LI Yuejun, CAO Tieping, ZHANG Jian. Synthesis characterization and photocatalysis of the Bi₂O₃ nanofibers [J]. Journal of Hebei Normal University (Natural science edition), 2011, 35(6): 589-601.
- [15] WANG Changhua, SHAO Changlu, WANG Lianjia, et al. Electrospinning preparation, characterization and photocatalytic properties of Bi₂O₃ nanofibers [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 333 (1): 242-248.

(责任编辑 王绪迪)